

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-241638

(43)Date of publication of application : 28.08.2002

(51)Int.Cl. C09B 67/20
C09B 67/46
C09D 11/00

(21)Application number : 2001-048950

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 23.02.2001

(72)Inventor : KAMIMURA TOSHIFUMI
KANEDA JUN

(30)Priority

Priority number : 2000059754	Priority date : 06.03.2000	Priority country : JP
2000077499	21.03.2000	
2000241015	09.08.2000	JP
2000375363	11.12.2000	JP
		JP

(54) WATER-BASED PIGMENT DISPERSION AND INKJET RECORDING LIQUID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water-based pigment dispersion excellent in dispersibility in water and dispersion stability with the passage of time, a method for the production thereof, and an inkjet recording liquid excellent in light resistance, water resistance, hue and printed concentration after printing and color reproduction range when printed on plain paper and having good ejection stability in a nozzle.

SOLUTION: This aqueous pigment dispersion comprises 100 pts.wt. pigment, 3 to 30 pts.wt. sulfonic acid group-containing derivative and water, wherein the sulfonic acid group-containing derivative has only one sulfonic acid group in the pigment molecule of the same pigment type as the dispersing pigment and the sulfonic acid group forms ammonia or organic amine salt and the dispersion contains ≤ 500 ppm solid metal ions having a valence of at least 2 and the pigment is dispersed in water by electrostatic repulsion due to the sulfonic acid group-containing pigment derivative absorbed on the particle surface.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the watercolor pigment dispersing element which consists of the pigment 100 weight section, the sulfonic group content pigment derivative 3 – 30 weight sections, and water. The above-mentioned sulfonic group content pigment derivative Into the pigment which should be distributed, and an affiliated pigment-content child, have the only sulfonic group and this sulfonic group forms ammonia or an organic amine salt. It is the watercolor pigment dispersing element which the metal ion content more than divalent [in the solid content of the above-mentioned watercolor pigment dispersing element] is 500 ppm or less, and is characterized by distributing the above-mentioned pigment underwater by electrostatic repulsion by the above-mentioned sulfonic group content pigment derivative which stuck to the particle front face.

[Claim 2] The watercolor pigment dispersing element according to claim 1 whose sum total of the content of the chloride ion and sulfate ion in the solid content of a watercolor pigment dispersing element is 100 ppm or less.

[Claim 3] The watercolor pigment dispersing element according to claim 1 or 2 whose derivative with which a sulfonic group content pigment derivative has the only sulfonic group in a molecule on the basis of the pigment which should introduce a sulfonic group is 60% or more and whose pigment derivative which has two or more sulfonic groups in a molecule is 20% or less.

[Claim 4] There is no claim 1 whose sulfonic group content pigment derivative is the direct sulfonation object of a pigment, and it is the watercolor pigment dispersing element of a publication 3 either.

[Claim 5] There is no claim 1 whose pigment is a benzimidazolone system pigment, and it is the watercolor pigment dispersing element of a publication 4 either.

[Claim 6] There is no claim 1 whose pigment is condensed polycyclic pigment, and it is the watercolor pigment dispersing element of a publication 4 either.

[Claim 7] For the first [an average of] particle size of a particle, there is no claim 1 which is 150nm or less, and a pigment is the watercolor pigment dispersing element of a publication 6 either.

[Claim 8] For the diameter of a particulate material of a particle, there is no claim 1 which are $50 < 150\text{nm}$ of $50\text{nm} < D$ and $99 < 400\text{nm}$ of $150\text{nm} < D$, and a pigment is the watercolor pigment dispersing element of a publication 7 either.

[Claim 9] There is no claim 1 whose F-potential of a pigment particle is negative, and it is the watercolor pigment dispersing element of a publication 8 either.

[Claim 10] There is no claim 1 whose pH is 7–10, and it is the watercolor pigment dispersing element of a publication 9 either.

[Claim 11] There is no claim 1 whose conductivity in 25 degrees C is below 600microS/cm, and it is the watercolor pigment dispersing element of a publication 10 either.

[Claim 12] There is no claim 1 whose surface tension in 25 degrees C is 60 or more mN/m, and it is the watercolor pigment dispersing element of a publication 11 either.

[Claim 13] There is no claim 1 whose viscosity in 25 degrees C is 4.0 or less mPa-s, and it is the watercolor pigment dispersing element of a publication 12 either.

[Claim 14] Recording ink for ink jets characterized by claim 1 thru/or including the watercolor pigment dispersing element of a publication 13 either.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is excellent in the watercolor pigment dispersing element excellent in water-dispersion and distribution stability with the passage of time and the lightfastness after printing, a water resisting property, and a hue, and relates to the recording ink for ink jets with the good regurgitation stability in a nozzle.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, water color ink and a water paint are distributing the pigment underwater using a surfactant, distributed resin, etc. However, the surface active agent had the problem of foaming, and in order that it might control foaming, when the defoaming agent was used together, it had the problem of leveling nature falling. Moreover, although distributed resin was comparatively effective in the hyperviscous pigment dispersing element, only restrictive effectiveness was accepted about the pigment dispersing element of hypoviscosity.

[0003] The technique of making water distributing a pigment using the color and pigment derivative which dissolve in water is known. For example, the watercolor pigment dispersing element which contains in JP,56-155261,A and JP,56-155262,A a pigment, a pigment, and the color that has the same color tone is indicated. According to this technique, the distributed stability of color [a part of] of a pigment underwater with adsorbing on the surface of a pigment improves, but since the solubility over the water of a color is too large compared with the compatibility on the front face of a particle of a pigment, when it considers as a coating or ink, problems, such as color mixture and bleeding, arise.

[0004] The watercolor pigment dispersing element which contains in JP,10-36741,A a phthalocyanine pigment and the phthalocyanine compound with which the carboxylic-acid radical was introduced is indicated. According to this technique, although the problem of bleeding was improved, the problem was still in the distributed stability of a pigment. It consists of a pigment derivative with which the sulfonic group combined with a pigment and inorganic ion was introduced into JP,11-49974,A, and the watercolor pigment dispersing element is indicated. According to this technique, the distributed stability of a pigment is acquired according to the electrostatic repulsion of the divalent metallic ion which carried out salt formation with the pigment and the sulfonic group of the united pigment derivative. However, controlling distributed stability by the divalent metallic ion of the minute amount of extent mixed at a pigment-content powder process had the difficulty on industrial engineering.

[0005] Moreover, in the recording ink for ink jets, along with a raise in resolving of a printer, the diameter of a nozzle is becoming fine and also needs to make the particle diameter of a pigment particle detailed in connection with this. However, in the case of the ink jet recording ink containing a pigment, it was difficult to fill simultaneously the demand needed for the recording ink for ink jets, such as regurgitation stability from a nozzle, remelting (distribution) nature, and color enhancement after printing.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the watercolor pigment dispersing element excellent in the preservation stability in the passage of time. Furthermore, this invention aims at offering the recording ink for pigment mold ink jets which has the engine performance with which it has the regurgitation stability in the nozzle at the time of using it for the recording ink for ink jet ink, and sufficient color repeatability range at the time of printing further, and the outstanding water resisting property and lightfastness were compatible.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention is a watercolor pigment dispersing element which consists of the pigment 100 weight section, the sulfonic group content pigment derivative 3 - 30 weight sections, and water. The above-mentioned sulfonic group content pigment derivative Into the pigment which should be distributed, and an affiliated pigment-content child, have the only sulfonic group and this sulfonic group forms ammonia or an organic amine salt. The metal ion content more than divalent [in the solid content of the above-mentioned watercolor pigment dispersing element] is 500 ppm or less, and the above-mentioned pigment is related with the

watercolor pigment dispersing element characterized by distributing underwater by electrostatic repulsion by the above-mentioned sulfonic group content pigment derivative which stuck to the particle front face.

[0008]

[Embodiment of the Invention] It is chosen out of the organic pigment of condensed polycyclic pigment, such as a phthalocyanine system, the Quinacridone system, the Quinacridone quinone system, an isoindolinone system, a kino FUTARON system, a diketo pyrrolo pyrrole system, a perylene system, a peri non system, an indigo system, a thioindigo system, a dioxazine system, an anthraquinone system, a pyran SURON system, an ANSU anthrone system, a flavan SURON system, an indan SURON system, and a ***** system, a bends imidazolone system, an insoluble azo system, a condensation azo system, and a solubility azo system as a pigment of this invention

[0009] The pigment of this invention includes a compound with a substituent in the location of the replaceable arbitration of the pigment-content child frame which forms the above-mentioned pigment. As these substituents, there are halogens, such as lower alkoxy groups, such as low-grade alkyl groups, such as a methyl group and an ethyl group, a methoxy group, and an ethoxy radical, chlorine, and a bromine, a halogenation alkyl group, a carboxylate radical, an acetyl group, a hydroxyl group, etc.

[0010] The example of the pigment of this invention is illustrated by the C.I. pigment number. As phthalocyanine pigment, there are the C.I. pigment blues 15, 15:2, 15:3, 15:4, 15:5, 15:6, and 16, C.I. pigment Green 7, and 36 gradés.

[0011] As a Quinacridone system pigment, there are the C.I. pigment violet 19 and 42, the C.I. pigment red 122, 192, 202, 206, 207, and 209, C.I. pigment Orange 48, and 49 grades.

[0012] As an isoindolinone system pigment, there are the C.I. pigment yellow 109, 110, and 173 and C.I. pigment Orange 61 grade.

[0013] As isoindole pigment, there are the C.I. pigment yellow 139 and 185, C.I. pigment Orange 66 and 69, the C.I. pigment red 260, and C.I. pigment Brown 38 grade.

[0014] There is C.I. pigment yellow 138 as a kino FUTARON system pigment. As a diketopyrrolopyrrole pigment, there are the C.I. pigment red 254, 255, 264, and 272, C.I. pigment Orange 71, and 73 grades.

[0015] As a bends imidazolone system pigment, there are the C.I. pigment yellow 120, 151, 154, 156, 175, 180, 181, and 194, C.I. pigment Orange 36, 60, 62, and 72, the C.I. pigment red 171, 175, 176, 185, and 208, the C.I. pigment violet 32, and C.I. pigment Brown 25 grade.

[0016] As insoluble azo pigment C. I. pigment red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 31, 32, 37, 38, 41, 95, 111, 112, 114, 119, 136, 146, 147, and 148, 150, 164, 170, 184, 187, 188, 210, 212, 213, 222, 223, 238, 245, 253, 256, 258, 261, 266, 267, 268, 269, C.I. pigment Orange 1, 2, 5, 6, 13, 15, 16, 22, and 24, 34, 38, 44, the C.I. pigment violet 13, 25, 44, and 50, C.I. pigment Brown 1, the C.I. pigment yellow 1, 2, 3, 5, 6, 10, 12, 13, 14, 17, 49, 55, 60, 63, 65, 73, 74, 75, 81, and 83, There are 87, 90, 97, 98, 106, 111, 113, 114, 116, 121, 124, 126, 127, 130, 136, 152, 165, 167, 170, 171, 172, 174, 176, 188, and C.I. pigment blue 25 grade.

[0017] As condensation azo pigment, there are the C.I. pigment yellow 93, 94, 95, 128, and 166, C.I. pigment Orange 31, the C.I. pigment red 144, 166, 214, 220, 221, 242, 248, and 262, C.I. pigment Brown 23 and 41, and 42 grades.

[0018] As a perylene system pigment, there are the C.I. pigment red 123, 149, 178, 179, 190, and 224, the C.I. pigment violet 29, the C.I. pigment black 31, and 32 grades. As a peri non system pigment, there are C.I. pigment Orange 43, the C.I. pigment red 194, and vat red 14 grade.

[0019] As an indigo system pigment, there are the C.I. pigment blue 63, 73015:X, etc. There is C.I. pigment red 88,181 grade as a thioindigo system pigment. As a dioxazine system pigment, there are the C.I. pigment violet 23 and 37 grades. As an Anthraquinone system pigment, there are the C.I. pigment yellow 99, 108, 123, 147, 193, and 199, the C.I. pigment red 83, and 89,177 grades.

[0020] As a pyran SURON system pigment, there are the C.I. pigment red 216 and 226, C.I. pigment Orange 40, and 51 grades. As an ANSU anthrone system pigment, there are the C.I. pigment red 168, the C.I. pigment violet 31, and vat orange 3 grade. As a flavan SURON system pigment, there are the C.I. pigment yellow 24 and vat yellow 1 grade. As an indan SURON system pigment, there are the C.I. pigment blues 60 and 64 and vat blue 4 grade.

[0021] As a metal complex system pigment, there are C.I. pigment Green 10, the C.I. pigment yellow 117, 129, 150, 153, 177, 179, 257, and 271, C.I. pigment Orange 59 and 65, and 68 grades. As a diketopyrrolopyrrole pigment, there are the C.I. pigment red 254, 255, 264, and 272, C.I. pigment Orange 71, and 73 grades.

[0022] 1000-5nm is desirable still more desirable, and the first [an average of] particle size of the pigment particle in the watercolor pigment dispersing element of this invention is 150-5nm. in order to adjust the pigment of such a particle size -- a crude pigment or the pigment of pigment grace -- wet grinding, such as salt milling and solvent milling, -- or dry grinding is carried out and detailed-ized processing of a pigment is performed. After salt milling kneads mixture strongly with kneading machines, such as a kneader, adding a water-soluble little solvent to the mixture which consists of an organic pigment and water-soluble mineral salt, and carrying out temperature control to 30-65 degrees C with water cooling etc., it throws in grinding mixture underwater, and

dissolves and removes water-soluble mineral salt and a water-soluble, water-soluble solvent.

[0023] what adds water-soluble mineral salt as a grinding assistant of an organic pigment -- it is -- 2 - 20 weight twice of an organic pigment -- 3 - 10 weight twice are used preferably. As water-soluble mineral salt, there are a sodium chloride, potassium chloride, a sodium sulfate, etc. what adds a water-soluble solvent for caking and crystal prevention -- it is -- the amount of the water-soluble solvent in mixture -- 0.5 - 5 weight twice of an organic pigment -- 0.5 - 3 weight twice are used preferably. As a water-soluble solvent, a diethylene glycol, dipropylene glycols, those monoalkyl ether, etc. exist, for example. In this invention, detailed-sized processing of a pigment can also be carried out under existence of a sulfonic group content pigment derivative.

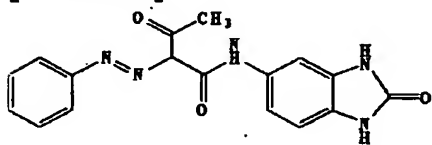
[0024] The mean particle diameter which measured the diameter of a particulate material in the inside of the watercolor pigment dispersing element of a pigment with the laser-light-scattering particle-size-distribution meter is [a big and rough particle (10-150nm and 250nm or more)] $99 < 250\text{nm}$ of $150\text{ nm} < D$ preferably 1 or less % of the weight and $50 < 150\text{nm}$ of $50\text{ nm} < D$ of all particles, and $99 < 400\text{nm}$ of $150\text{ nm} < D$. When mean-dispersion particle size was too large and it is used as recording ink for ink jets, regurgitation stability is spoiled, or there is a fault, such as producing precipitate, and it is better as there are few big and rough particles.

[0025] As for a pigment and a sulfonic group content pigment derivative, it is [the watercolor pigment dispersing element of this invention] desirable that it is the same chemical structure. Even if this is an affiliated pigment and an affiliated pigment derivative, it not only means that it is affiliated [which a pigment derivative only distributes / the pigment and affiliated], but means that it is advantageous to choose that whose basic frame is the same structure. For example, since there are some from which the basic frame shown in a bends imidazolone system pigment at following the (1) - (3) differs, also as for a sulfonic group content pigment derivative, it is desirable to choose the thing of the same basic frame as the pigment to distribute. Since the adsorption power of the pigment derivative on the front face of a particle of a pigment increases by making the same the basic molecule frame of a pigment and a pigment derivative which should be distributed, it is thought that distributed stability improves.

Formula (1)

[0026]

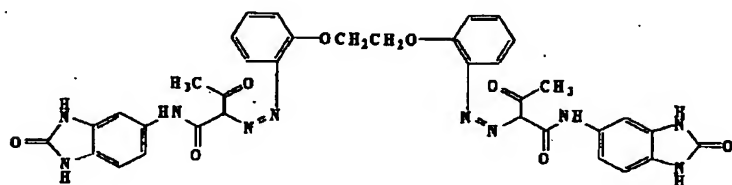
[Formula 1]



[0027] Formula (2)

[0028]

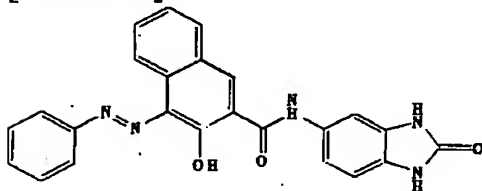
[Formula 2]



[0029] Formula (3)

[0030]

[Formula 3]



[0031] The pigment derivative of this invention has the only sulfonic group in a molecule. Since the solubility over water is large, the adsorption power to a pigment particle front face becomes small, and since the molecule which it not only cannot contribute to the distributed stability of a pigment, but dissolved underwater bars the distributed stability of a pigment, it is necessary to remove the pigment derivative which has two or more sulfonic groups in a molecule as much as possible. What is necessary is just to make sulfonation agents, such as an oleum, and concentrated sulfuric acid, chlorosulfuric acid, act on a pigment, in order to introduce a sulfonic group into a pigment. As for sulfonation, it is desirable to control reaction conditions, such as reaction temperature and reaction time, so that the rate that only one sulfonic group is introduced into a pigment-

content child becomes max. However, it is difficult to introduce only one sulfonic group into all pigment-content children in a sulfonation process, and is obtained as mixture with the compound and unreacted object with which two or more sulfonic groups were usually introduced into the monad. For this reason, it is necessary to remove the pigment derivative which has two or more sulfonic groups at an after process. For example, after carrying out distributed processing of the pigment using the pigment derivative (the compound containing two or more sulfonic groups is included.) containing a sulfonic acid and considering as a watercolor pigment dispersing element, the pigment derivative containing two or more sulfonic groups which are dissolving in water by technique, such as an ultrafiltration, may be removed, before presenting distribution of a pigment, the dispersing element of only a sulfonic group content pigment derivative may be adjusted, and the pigment derivative which has two or more sulfonic groups may be removed. The pigment derivative which has two or more sulfonic groups is preferably made into 15 or less % of the weight 20 or less % of the weight to the pigment derivative which has the only sulfonic group.

[0032] Moreover, the derivative which has the only sulfonic group in a molecule on the basis of the pigment with which a sulfonic group content pigment derivative should introduce a sulfonic group is 70% or more preferably 60% or more, and the pigment derivative which has two or more sulfonic groups in a molecule is 15% or less preferably 20% or less.

[0033] When the sulfonic group content pigment derivative of this invention is a derivative of the pigment obtained by coupling reaction like an azo system and a benzimidazolone system, the base component or coupler component which has one sulfonic group first can be manufactured, and the sulfonic group content pigment derivative of this invention can also be obtained also by subsequently carrying out coupling of both.

[0034] The sulfonic group content pigment derivative of this invention forms ammonium salt or an organic amine salt in a watercolor pigment dispersing element. A sulfonic group content pigment derivative may carry out salt formation by ammonia or the organic amine, before distributing a pigment, and it may add ammonia or an organic amine underwater at the time of pigment-content powder. As an organic amine, dimethylamine, a trimethylamine, a monoethyl amine, Diethylamine, triethylamine, propylamine, isopropylamine, A dipropyl amine, a butylamine, an isobutyl amine, a sec-butylamine, Monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, The tri-isopropanolamine, isopropanolamine, dimethylethanolamine, diethyl ethanolamine, N-butyl diethanolamine, N, and N-dimethyl -1, 3-diaminopropane, N, and N-diethyl -1, 3-diaminopropane, etc. are mentioned.

[0035] A pigment front face serves as negative electrification, and, as for the pigment to which the sulfonic group content pigment derivative stuck in this invention, is considered that the electrostatic repulsion distributes underwater. Moreover, although stuck to the pigment, otherwise, what is being dissolved thru/or distributed exists in a water medium, and the pigment derivative in the watercolor pigment dispersing element of this invention is presumed to be that to which the pigment derivative which is not adsorbed [these] is also carrying out a certain contribution to the stability of a dispersing element. The watercolor pigment dispersing element of this invention is a pigment dispersing element of self-distributed process input output equipment stabilized underwater, without making the water compatibility on the front face of a pigment increase, and needing external distributed assistants, such as a dispersant, a surfactant, and water soluble resin, by reforming the front face of a pigment particle.

[0036] In this invention, as for the amount of the sulfonic group content pigment derivative used, it is desirable that it is 3 - 30 weight section to the pigment 100 weight section, and it is 5 - 25 weight section more preferably. Since the distributed stability of a pigment runs short if the content of the sulfonic group content pigment derivative to a pigment becomes smaller than the above-mentioned numeric value, the viscosity of a dispersing element will increase if it becomes large at reverse, and dispersibility falls, it is not desirable. Moreover, the pigment concentration of the watercolor pigment dispersing element of this invention has 10 - 30 desirable % of the weight.

[0037] in order to keep the distributed stability of a pigment good in the watercolor pigment dispersing element of this invention — water nature powder — it is desirable to eliminate the metal ion more than divalent [of calcium, Mg, Fe, Ba, aluminum, nickel, etc. in the living body], chloride ion, and sulfate ion as much as possible. Clearance of these contamination ion can be attained by performing ultrafiltration purification, semipermeable membrane purification, ion-exchange-resin purification, chelate purification, acid cleaning, etc. to the water dispersion or the pigment-content powder body fluid obtained eventually of a sulfonic group content pigment derivative. However, since these contamination ion is mixed by the process which compounds a pigment and a pigment derivative, or the production process of a watercolor pigment dispersing element, it is not avoided that a certain amount of amount exists. According to this invention, it is desirable that the sum total of 500 ppm or less, and chloride ion and sulfate ion sets preferably 100 ppm or less of metal ions more than divalent [in the solid content in a watercolor pigment dispersing element] to 70 ppm or less among a watercolor pigment dispersing element. If the amount of contamination ion increases more than the above-mentioned numeric value, the inclination for a pigment to condense and precipitate will not be avoided.

[0038] Under existence of a sulfonic group content pigment derivative, distributed processing of the pigment can

be carried out to underwater [containing ammonia or an organic amine], and the watercolor pigment dispersing element of this invention can obtain it. That is, as for the water which distributes a pigment, it is desirable by ammonia or the organic amine 7-11, and that pH adjusts preferably so that it may be set to 8-10. The water according to the purified water, the pure water, or this which does not contain the metal ion more than divalent is used for the water to be used.

[0039] As a disperser used for a distributed process, a paint conditioner (red devil company make), a ball mill, sand mills, such as "a die no mill (by the SHIMMARU enterprises company etc.)", attritor, pearl mills (product made from eye RIHHI "a DCP mill" etc.), KOBORUMIRU, a homomixer, homogenizers, such as "a KUREA mix (by M Technique Co., Ltd. etc.)", a wet jet mill (the "nano mizer" by the "genus PY" nano mizer company), etc. can be used. [by the genus company A glass bead, zirconia beads, an alumina bead, a magnetic bead, and a styrene bead can be used for the thing using media as a disperser.

[0040] Since the watercolor pigment dispersing element of this invention becomes superfluous [the amount of the counter ion to a sulfonic group] if alkalinity is too strong in order that a sulfonic group content pigment derivative may show a high degree of dissociation and the solubility or the hydrophilic property over the water of a pigment derivative becomes high, the adsorption power on the front face of a pigment declines, and distributed stability falls. For this reason, as for pH of a watercolor pigment dispersing element, it is desirable to make it not exceed 11.

[0041] In this invention, 60 or more mN/m of surface tension of a watercolor pigment dispersing element can be preferably made into 60 - 75 mN/m. It becomes possible to adjust the recording ink for ink jets with wide range surface tension by this. Since surface tension will generally decline if an activator, water nature powder resin, etc. are used for a watercolor pigment dispersing element, as for the watercolor pigment dispersing element using an activator and water-soluble distribution resin as a pigment agent, surface tension becomes as low as 25 - 50 mN/m, and the recording ink for ink jets is limited to the range where surface tension is narrow. Moreover, for pH, 7-10, and conductivity is [4.0 or less mPa-s of viscosity of the watercolor pigment dispersing element of this invention] 1.0 - 4.0 mPa-s preferably below 600microS/cm.

[0042] the watercolor pigment dispersing element of this invention -- the inside of the recording ink 100 weight section for ink jets -- 0.5 - 10 weight section, and further 2 - 8 weight **** rare ***** -- things are desirable. If there are too few pigments, sufficient concentration as recording ink is not obtained, and if many [too], the regurgitation stability demanded as recording ink and the blinding-proof nature of a nozzle will be spoiled.

[0043] Aquosity resin can be used for the recording ink for ink jets of this invention in order to raise fixable [to paper], and the water resisting property of an ink paint film. As aquosity resin which can be used, it can divide roughly into water soluble resin and water-dispersion resin, and water soluble resin and water-dispersion resin, such as acrylic resin, styrene-acrylic resin, vinyl acetate system resin, polyester resin, polyamide resin, polyurethane resin, an epoxy resin, butadiene system resin, petroleum system resin, and fluororesin, are mentioned, respectively.

[0044] The distributed particle size of water-dispersion resin can be variously changed with polymerization actuation, a surfactant, etc., and the thing of the particle size of dozens - 1000nm of numbers is usually obtained. In order to lose the blinding in a nozzle, that mean particle diameter is [of all resin particles / big and rough particles (50-200nm and 500nm or more)] 2 or less % of the weight of all resin particles further has [a big and rough particle (20-300nm and 500nm or more)] the desirable mean particle diameter of the water-dispersion resin measured with the laser-light-scattering particle-size-distribution meter 3 or less % of the weight.

[0045] 0.05 - 5 weight section, and further 0.1 - 3 weight **** rare ***** of water soluble resin or water-dispersion resin are also good in the recording ink 100 weight section for ink jets.

[0046] The surfactant and high molecular surface active agent of anionic, cationicity, the Nonion nature, and both sexes can be used for the recording ink for ink jets of this invention as the object for surface-tension adjustment, and an object for adjustment of the permeability to paper.

[0047] As an anionic surfactant, a fatty-acid salt, an alkyl-sulfuric-acid ester salt, Alkylaryl sulfonates, alkyl naphthalenesulfonate, A dialkyl sulfonate, dialkyl sulfo succinate, alkyl diaryl ether disulfon acid chloride, Alkyl phosphate, a polyoxyethylene-alkyl-ether sulfate, a polyoxyethylene-alkyl-aryl-ether sulfate, A naphthalene sulfonic-acid formalin condensate, polyoxyethylene alkyl phosphate, glycerol borate fatty acid ester, polyoxyethylene glycerol fatty acid ester, etc. can be illustrated.

[0048] As a nonionic surfactant, nonionic surfactants, such as polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl aryl ether, a polyoxyethylene oxypropylene block copolymer, a sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitol fatty acid ester, a glycerine fatty acid ester, polyoxyethylene fatty acid ester, polyoxyethylene alkylamine, a fluorine system, and a silicon system, can be illustrated.

[0049] As a cationic surface active agent, an alkylamine salt, quarternary ammonium salt, alkyl pyridinium salt, an alkyl imidazolium salt, etc. can be illustrated. As both ionic surfactants, an alkyl betaine, an alkylamine oxide, phosphajIRUKORIN, etc. can be illustrated.

[0050] As a giant-molecule surface active agent, acrylic water soluble resin, styrene / acrylic water soluble resin, water-soluble polyester resin, water-soluble polyamide resin, etc. can be illustrated. A surface active agent may use together two or more sorts, such as an anionic surface active agent, a cationic surface active agent, the Nonion nature surface active agent, and a high molecular surface active agent, if needed.

[0051] The watercolor pigment dispersing element and the recording ink for ink jets of this invention are constituted by the additive of drainage system resin and others a pigment, a pigment derivative, and if needed in a drainage system medium. A drainage system medium expresses water, water, the organic solvents that can be mixed, and those mixture, and the ion exchange water thru/or distilled water from which the metal ion etc. was removed is used as water in 49 - 95% of the weight of the range of a watercolor pigment dispersing element or the recording ink for ink jets.

[0052] In this invention, aquosity solvents are water and an organic solvent which can be mixed, and desiccation in the nozzle part as recording ink for ink jets and solidification of recording ink are prevented, and injection of stable recording ink and desiccation of the passage of time in a nozzle are prevented, and are, and it is mixing by carrying out and is used in the independent range of recording ink which is 2 - 25 % of the weight preferably one to 50% of the weight.

[0053] As an aquosity solvent, ethylene glycol, a diethylene glycol, propylene glycol, 1,3-propanediol, triethylene glycol, a polyethylene glycol, A glycerol, tetraethylene glycol, dipropylene glycol, The ketone alcohol, the diethylene-glycol monobutyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, The triethylene glycol monobutyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, 1, 2-hexandiol, a N-methyl-2-pyrrolidone, 2 and 4, 6-hexane triol, tetra-furfuryl alcohol, 4-methoxy-4 methyl pentanone, etc. can be illustrated. Moreover, alcohols, such as a methanol, ethanol, and isopropyl alcohol, can also be used in the object which speeds up desiccation of recording ink.

[0054] The following various additives can be used for the recording ink for ink jets of this invention if needed. When the printing hand-ed of recording ink is an ingredient with permeability like paper, since osmosis of the recording ink to paper is brought forward and it carries out drying [apparent] early, a penetrating agent can be added. As a penetrating agent, it is the glycol ether [, such as the diethylene-glycol monobutyl ether illustrated with the aquosity solvent], alkylene glycol, and polyethylene-glycol mono-lauryl ether. Sodium lauryl sulfate, sodium dodecylbenzenesulfonate, sodium oleate, sodium dioctyl sulfosuccinate, etc. can be used. these -- recording ink -- it is preferably used in 0.1 - 5% of the weight of the range zero to 5% of the weight. if [than this] more [a penetrating agent has effectiveness sufficient by the amount of the above used and] -- a blot of printing and a paper omission (print through) -- a lifting -- it is not desirable.

[0055] Antiseptics are added in order to prevent the mold to recording ink, and generating of bacteria, and as an antifungal agent, the amine salt of sodium dehydroacetate, a sodium benzoate, sodium pyridine thione-1-oxide, zinc pyridine thione-1-oxide, 1, 2-bends iso thiazoline-3-ON, and 1-bends iso thiazoline-3-ON etc. is used. As for these, it is desirable to be contained in 0.05 - 1.0% of the weight of the range in recording ink.

[0056] A chelating agent blocks the metal ion in recording ink, a deposit of the metal in the nozzle section, a deposit of the insolubility object in the inside of recording ink, etc. are prevented, and the sodium salt of ethylenediamine tetra-acetic acid and ethylenediamine tetra-acetic acid, the diammonium salt of ethylenediamine tetra-acetic acid, the tetra-ammonium salt of ethylenediamine tetra-acetic acid, etc. are used. These are used in 0.005 - 0.5% of the weight of the range into recording ink.

[0057] Moreover, since pH of recording ink is adjusted and stability with the stability of recording ink or recording ink piping in a recording device is acquired, the buffer solutions, such as pH regulators, such as an amine, mineral salt, and ammonia, and a phosphoric acid, can be used. Moreover, since generating of the bubble at the time of the circulation inside the time of the regurgitation of recording ink or piping, migration, or manufacture of recording ink is prevented, a defoaming agent can also be added.

[0058] The recording ink for ink jets of this invention distributes a pigment dispersing element and drainage system resin in a drainage system medium, and can manufacture them by mixing dilution and other additives with water suitably. Distribution can be performed using DISUPA, a sand mill, a homogenizer, a ball mill, a paint shaker, an ultrasonic disperser, etc. Moreover, the disperser of a high speed besides stirring by the agitator using the usual feather, an emulsifier, etc. can perform mixed stirring.

[0059] As for the mixed recording ink, it is desirable the filter of 0.65 micrometers or less of apertures and to filter enough with the filter of 0.45 micrometers or less of apertures further before dilution or to the back. Filtration by centrifugal separation can also be performed in advance of filter filtration, thereby, blinding in filter filtration is lessened and filter exchange can be lessened.

[0060] Although recording ink is based also on the method of a recording device, it is desirable to adjust as a liquid with a viscosity of 0.8-15cps (25 degrees C). As for surface tension, adjusting to 25 - 73 dyn/cm is desirable. Although especially pH is not restrained, its alkalescence of 7-10 is desirable.

[0061] When it uses for the recording ink for ink jets, the watercolor pigment dispersing element of this invention has the outstanding water resisting property and preservation stability, does not have the blinding in a nozzle, and gives the stable regurgitation over a long period of time. Moreover, in the printing grace printed on paper, it

has sufficient concentration, and the color-gamut rendering range is wide and excellent in lightfastness compared with the color type. Therefore, it can use in a field wide range as a colorization printing object by fields, such as document creation in office, address writing of mail, marking of corrugated paper, numbering, and bar code grant. Furthermore, a watercolor pigment dispersing element can be used for rotogravure ink, a water paint, and the other printing ink fields.

[0062]

[Example] Hereafter, although this invention is explained in more detail based on an example, especially this invention is not limited to an example. The section expresses the weight section among an example. In addition, assessment of measurement of component ratio measurement of the compound (n= 1) the number of the sulfonic groups in a pigment derivative is [compound] one, the metal ion content more than divalent, particle size, viscosity, surface tension, conductivity, preservation stability, foamability, and F-potential and the particle size of the recording ink for ink jets, viscosity, surface tension, preservation stability, regurgitation stability, a water resisting property, and blinding-proof nature, measurement of the quality of printed character to a regular paper, etc. were performed by the following approach.

[0063] (1) The component ratio measurement pigment derivative of the compound (n= 1) which has one sulfonic group in a pigment derivative was dissolved in polar solvents, such as a methanol, dimethylformamide, and water, and it dissociated and measured using HPLC (the column for HPLC: Jasco CrestpakC18 S) of an opposite phase.

[0064] (2) The measurement pigment, pigment derivative, and pigment dispersing element of the amount of metal ions more than divalent were dried, emission spectral analysis analyzed the amount of calcium, the amount of magnesium, iron quantity, the amount of barium, the amount of aluminum, and the amount of nickel for the water solution which carried out acidolysis of the desiccation fine particles in the nitric acid and the perchloric acid water solution, and those total quantities were made into the amount of metal ions more than divalent.

[0065] (3) The measurement pigment dispersing element of a chloride content and the amount of sulfate ion was diluted with purified water to the measurable range, and the chloride ion and the sulfate ion content of a pigment dispersing element were measured using the ion chromatograph measuring device (2010made from DIONEX i), and the column (IonPacAS4made from DIONEX A).

[0066] (4) After making the solvent distribute the mean-particle-diameter pigment of a pigment and applying on a cel, it observed with the transmission electron microscope (TEM), and asked for mean particle diameter.

[0067] (5) It measured using the particle-size-distribution meter (the "micro truck UPA" by Nikkiso Co., Ltd.) of a distributed particle-size laser diffraction method, and D50 and D99 were measured.

[0068] (6) In the viscosity hypoviscosity field, the viscosity in 25 degrees C was measured using the Brookfield viscometer about the oscillating-type viscometer ("VM-1A" by the crest 1 electrical-and-electric-equipment company), and more than the inside viscosity field.

[0069] (7) The surface tension in 25 degrees C was measured with the surface tension surface tension balance ("CBVP-Z" by the consonance surface chemistry company).

[0070] (8) The conductivity in 25 degrees C was measured using the conductometry diaphragm (product made from HORIBA "DS-12").

[0071] (9) pH in 25 degrees C was measured using the pH measurement pH ion meter (product made from DKK "IOL-50").

[0072] (10) By the preservation stability watercolor pigment dispersing element, particle-size change at 50 degrees C showed the days of the retention period whose change of less than 15nm and viscosity is less than 0.5cps. x showed the case where preservation stability was below a day. With the recording ink for ink jets, 50 degrees C estimated preservation stability from change of the particle size after three-month preservation, and viscosity (O: less than 15nm of change of particle size, less than 0.2cps of change of viscosity, 15nm or more of change of x:particle size, 0.2cps or more of change of viscosity).

[0073] (11) 30ml of watercolor pigment dispersing elements was added to screw tubing with a lid of 50ml of foamability, and the condition of the bubble of a swing and 3 minutes after estimated foamability violently about 20 times up and down (for a while a bubble being [Disappearance, O: A bubble / O: A bubble / a screw tubing inner surface / ** :] in the whole surface a bubble being [Foam formation height of less than 3mm, x :] in the whole surface foam formation height of 3mm or more).

[0074] (12) The F-potential pigment dispersing element was diluted with purified water to the measurable range, and the F-potential of a pigment dispersing element was measured with the F-potential measuring device ("Zeta PALS" by Nikkiso Co., Ltd.).

(13) The recording ink for regurgitation stability ink jets was put in the cartridge of an ink jet printer ("HG-5130" by Epson), it printed in the regular paper ("K" by Xerox Corp.), and regurgitation stability was evaluated. (O: Don't carry out the regurgitation to stability from x: nozzle which turbulence produces in the impact location of a drop less than [**:continuation regurgitation 120 minute] which carries out the continuation regurgitation to stability 120 minutes or more from a nozzle) .

[0075] (14) After soaking the printing object obtained by waterproof (13) in water, it was ground against the finger, and viewing estimated change of a printing object (O: the blot of x:ink and peeling in which a blot of ink and peeling are not accepted are accepted).

[0076] (15) The cap of a printer was removed after printing like blinding-proof nature (13), it printed again 1 hour after, and the existence of blinding was evaluated (O: blinding nothing of a nozzle, those of x:nozzle with blinding).

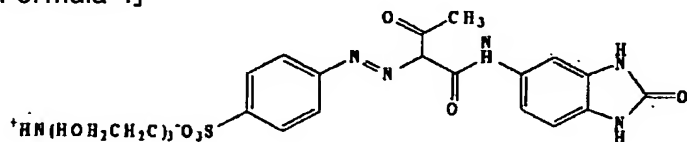
[0077] (16) The recording ink for quality-of-printed-character ink jets was put in the cartridge of an ink jet printer ("PM-750C" by Epson), it printed by character-size 10P by MS Mincho in the regular paper ("4024" by Xerox Corp.), and the feathering nature of ink was evaluated. O: -- the ** in which does not almost have feathering and the character of a "dragon" does not bleed -- the distinction possibility of and x:feathering -- it is -- a blot -- the character of a "dragon" -- distinction difficulty.

[0078] Example 1 (bends imidazolone system pigment)

(Manufacture of a pigment derivative (a)) The sodium-hydroxide 8.0 section was dissolved in the ion-exchange-water 200 section, and the 4-aminobenzene sulfonic-acid 17.3 section was added. The concentrated-hydrochloric-acid 50 section was added to this, and it cooled at 0 degree C or less. Next, the sodium-nitrite 7.2 section was dissolved in the ion-exchange-water 20 section, and it was dropped at the system of reaction, and agitated below 5 degrees C for 1 hour. Next, the sodium-hydroxide 10.4 section was dissolved in the ion-exchange-water 1000 section, and the aceto acetyl benzimidazole 23.3 section was added. The acetic-acid 25.5 section was added 85% of the weight to this, and the diazonium salt solution adjusted above was dropped and it agitated at the room temperature for 1 hour. Precipitate was rinsed with filtration and ion exchange water, and the water paste 210 section (at the time of desiccation 42 section) of a pigment derivative was obtained. Next, the squirrel rally of the water paste of a pigment derivative was carried out with ion exchange water, it adjusted to the water dispersion 8% of the weight, demineralization washing was carried out using semipermeable membrane (Spectrum MEDIDARU Industries cut off molecular weight 12000-14000 "Spectra/Por"), and the sum total content of 850 ppm to 620 ppm, chloride ion, and sulfate ion was set to 50 to 10 ppm for the metal ion content more than divalent. Next, the precipitate which added the triethanolamine 15 section in the ion-exchange-water 200 section, set to pH9.0 the desiccation article 10 section of the pigment derivative refined above, and generated it was rinsed [filtration and] with ion exchange water, it dried, and the pigment derivative (a) was obtained. The n=1 (compound containing one sulfonic group) component ratio in this pigment derivative (a) was 100%. Pigment derivative (a)

[0079]

[Formula 4]



[0080] (Adjustment of a watercolor pigment dispersing element) Triethanolamine was added so that 1.6g and 110g of ion exchange water might be mixed and pH of mixed liquor might be set to 9.0 in C.I. pigment Orange 60 (320 ppm of metal ion contents more than divalent are contained) 20g and the pigment derivative (a) whose first [an average of] particle size is 85nm, and it distributed for about 5 hours using the paint shaker by having made zirconia beads into media, and the pigment dispersing element was obtained. Although the obtained watercolor pigment dispersing element was diluted to 3 % of the weight of concentration and it was dropped at No.2 filter paper, the bleeding of a pigment derivative was not accepted.

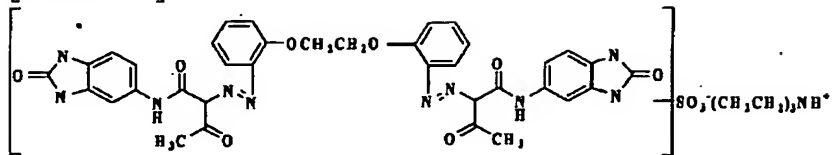
[0081] Example 2 (bends imidazolone system pigment)

(Manufacture of a pigment derivative (b)) C.I. pigment yellow 180 The 50 sections were added below 10 degrees C in the sulfuric-acid 750 section 95% of the weight. Next, after carrying out temperature up and agitating at 15 degrees C for 2 hours, it supplied to iced water and it was deposited. Filtration and 5-% of the weight brine washed precipitate, and the water paste 294 section (at the time of desiccation 53 section) of the sulfonation object of a pigment was obtained. The n=1 (compound which has one sulfonic group) component ratio of the sulfonation object of this pigment was [the remainder of the n=2 (compound which has two sulfonic groups) component ratio] a non-substitution product 8% 90%. Next, the squirrel rally of the water paste of a pigment derivative was carried out with ion exchange water, it adjusted to the water dispersion 1% of the weight, demineralization washing was carried out using the ultrafiltration machine (the "Sentra mate" by the Japanese pole company) equipped with the filtration membrane (cut off molecular weight 300000 by the Japanese pole company "the Sentra mate cassette"), and the sum total content of 860 ppm to 810 ppm, chloride ion, and sulfate ion was set to 60000 to 80 ppm for the metal ion content more than divalent. Next, an example 1 and this actuation were made to generate a triethanolamine salt for the pigment derivative refined above, and the water dispersion of 3 % of the weight of concentration of a pigment derivative (b) was adjusted.

Pigment derivative (b)

[0082]

[Formula 5]



[0083] (Adjustment of a watercolor pigment dispersing element) 53g of water dispersions and 59g of ion exchange water of C.I. pigment yellow 180 (400 ppm of metal ion contents more than divalent are contained) 20g and the above-mentioned pigment derivative (b) whose first [an average of] particle size is 80nm were mixed, triethanolamine was added so that pH of mixed liquor might be set to 9.0, and it distributed for about 5 hours using the paint shaker by having made zirconia beads into media, and the pigment dispersing element was obtained.

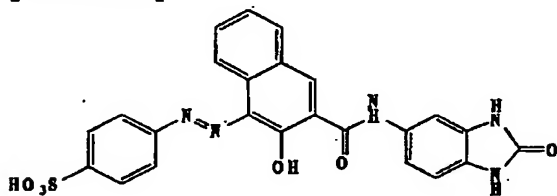
[0084] Example 3 (bends imidazolone system pigment)

(Manufacture of a pigment derivative (c)) In the example 1, changed to the aceto acetyl benzimidazole 23.3 section, and this molar quantity (33.8 sections) activity of the 3-hydroxy-N-(2-oxo--5-bends imidazo RINIRU)-2-naphth amide was carried out, and also the water paste of a pigment derivative (c) was obtained by the example 1 and this actuation.

Pigment derivative (c)

[0085]

[Formula 6]



[0086] After performing the same demineralization washing actuation as an example 1 below and setting the metal ion content more than divalent to 680 to 610 ppm, it dried and the pigment derivative (c) was obtained. The n=1 (compound containing one sulfonic group) component ratio in this pigment derivative (c) was 100%. (Adjustment of a pigment aqueosity dispersing element) C.I. pigment red 171 (380 ppm of metal ion contents more than divalent are contained) 20g, pigment (derivative c) 4g, and 110g of ion exchange water whose first [an average of] particle size is 90nm were mixed, aqueous ammonia was added so that pH of mixed liquor might be set to 9.0, and it distributed for about 5 hours using the paint shaker by having made zirconia beads into media, and the watercolor pigment dispersing element was obtained.

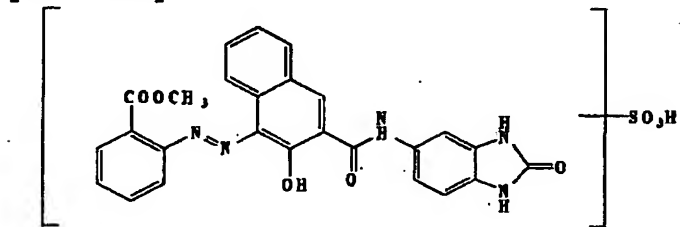
[0087] Example 4 (bends imidazolone system pigment)

(Manufacture of a pigment derivative (d)) In the example 2, changed to the C.I. pigment yellow 180, and the C.I. pigment yellow 175 was used, and also the sulfonation object of a pigment was obtained by the example 2 and this actuation. The n=1 (compound which has one sulfonic group) component ratio in the sulfonation object of this pigment was [the remainder of the n=2 (compound which has two sulfonic groups) component ratio] a non-substitution product 12% 85%. Below, by the same ultrafiltration processing as an example 2, the metal ion content more than divalent was dried after setting the sum total content of 690 ppm to 540 ppm, chloride ion, and sulfate ion to 80000 to 60 ppm, and the pigment derivative (d) was obtained.

Pigment derivative (d)

[0088]

[Formula 7]



[0089] (Adjustment of a watercolor pigment dispersing element) C.I. pigment yellow 175 (410 ppm of metal ion contents more than divalent are contained) 20g, pigment (derivative d) 3.8g, and 110g of ion exchange water whose first [an average of] particle size is 85nm were mixed, aqueous ammonia was added so that pH of mixed liquor might be set to 9.0, and it distributed for about 5 hours using the paint shaker by having made zirconia

beads into media, and the watercolor pigment dispersing element was obtained.

[0090] The example 1 (bends imidazolone system pigment) of a comparison

Aqueous ammonia was added so that 4g and 110g of ion exchange water might be mixed and pH of mixed liquor might be set to 9.0 in C.I. pigment yellow 151 (270 ppm of metal ion contents more than divalent are contained) 20g whose first [an average of] particle size is 80nm, and the commercial color C.I. acid yellow 23, and it distributed for about 5 hours using the paint shaker by having made zirconia beads into media, and the watercolor pigment dispersing element was obtained. The bleeding of a color was accepted, when the obtained watercolor pigment dispersing element was diluted to 3 % of the weight of concentration and it was dropped at No.2 filter paper.

[0091] The example 2 (bends imidazolone system pigment) of a comparison

(Manufacture of a pigment derivative (e)) C.I. pigment yellow 180 The 50 sections were added below 10 degrees C in the sulfuric-acid 750 section 95% of the weight. Next, after carrying out temperature up and agitating at 20 degrees C for 2 hours, it supplied to iced water and it was deposited. Filtration and ion exchange water washed precipitate and the water paste of the sulfonation object of a pigment was obtained. The same ultrafiltration as an example 2 was performed below, and the sum total content of 760 ppm to 580 ppm, chloride ion, and sulfate ion was set to 64000 to 50 ppm for the metal ion content more than divalent. Next, an example 1 and this actuation were made to generate a triethanolamine salt for the pigment derivative refined above, and the water dispersion of 3 % of the weight of concentration of a pigment derivative (e) was adjusted. The n=1 (compound containing one sulfonic group) component ratio in this pigment derivative (e) was 10%, and the remainder was a compound containing two or more sulfonic groups.

(Adjustment of a watercolor pigment dispersing element) C.I. pigment yellow 180 (400 ppm is contained for metal ion content more than divalent) 20g, pigment (derivative e) 1.8g, and 110g of ion exchange water whose first [an average of] particle size is 80nm were mixed, triethanolamine was added so that pH of mixed liquor might be set to 9.0, and it distributed for about 5 hours using the paint shaker by having made zirconia beads into media, and the watercolor pigment dispersing element was obtained.

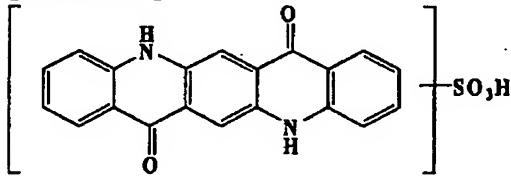
[0092] Example 5 (Quinacridone system pigment)

(Manufacture of a pigment derivative (g)) C.I. pigment violet 19 The 200 sections were added below 20 degrees C in the sulfuric-acid 2000 section 98% of the weight. Next, after carrying out temperature up and agitating at 80 degrees C for 2.5 hours, it supplied to iced water and it was deposited. Filtration and brine washed precipitate and the water paste 1520 section (at the time of desiccation 310 section) of the sulfonation object of a pigment was obtained. The n=1 (compound containing one sulfonic group) component ratio of the sulfonation object of this pigment was [the remainder of the n=2 (compound containing two sulfonic groups) component ratio] a non-substitution product 4% 95%. Next, after having carried out the squirrel rally of the water paste of the sulfonation object of this pigment with ion exchange water, having adjusted to the water dispersion 8% of the weight, carrying out demineralization washing using semipermeable membrane (Spectrum MEDIDARU Industries cut off molecular weight 12000-14000 "Spectra/Por") and setting the sum total content of 950 ppm to 670 ppm, chloride ion, and sulfate ion to 76000 to 30 ppm for the metal ion content more than divalent, ion exchange water was added and the water dispersion of 3 % of the weight of concentration of a pigment derivative (g) was adjusted.

Pigment derivative (g)

[0093]

[Formula 8]



[0094] (Adjustment of a watercolor pigment dispersing element) C.I. pigment red 122 (380 ppm is contained for metal ion content more than divalent) 20g, 55g of water dispersing elements of the above-mentioned pigment derivative (g), and 60g of ion exchange water whose first [an average of] particle size is 90nm were mixed, aqueous ammonia was added so that pH of mixed liquor might be set to 9.0, and it distributed for about 7 hours using the paint shaker by having made zirconia beads into media, and the watercolor pigment dispersing element was obtained.

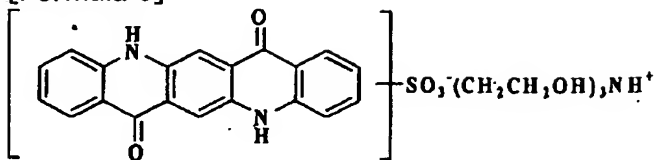
[0095] Example 6 (Quinacridone system pigment)

(Manufacture of a pigment derivative (h)) The triethanolamine 15 section was added for 10g of desiccation articles of the refined pigment derivative (g) obtained in the example 5 in the ion-exchange-water 200 section, and ion exchange water washed [filtration and] the precipitate which set pH to 9.0 and generated it, it dried, and the pigment (derivative h) 18 section was obtained.

Pigment derivative (h)

[0096]

[Formula 9]



[0097] (Adjustment of a watercolor pigment dispersing element) C.I. pigment violet 19 (430 ppm of metal ions more than divalent are contained) 20g, pigment (derivative h) 1.8g, and 110g of ion exchange water whose first [an average of] particle size is 85nm were mixed, triethanolamine was added so that pH of mixed liquor might be set to 9.0, and it distributed for about 7 hours using the paint shaker by having made zirconia beads into media, and the watercolor pigment dispersing element was obtained.

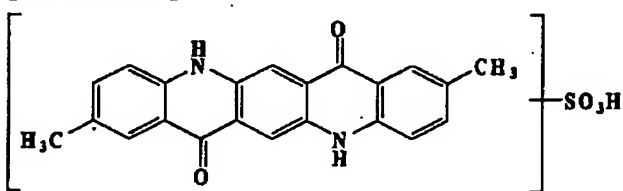
Example 7 (Quinacridone system pigment)

(Manufacture of a pigment derivative (i)) The water paste which the C.I. pigment violet 19 was changed into the C.I. pigment red 122 in the example 5, and also contains the sulfonation object of a pigment according to the same sulfonation as an example 5 was obtained. The n=1 (compound which has one sulfonic group) component ratio of the sulfonation object of this pigment was [the remainder of the n=2 (compound which has two sulfonic groups) component ratio] a non-substitution product 3% 90%. After setting the sum total content of 850 ppm to 740 ppm, chloride ion, and sulfate ion to 73000 to 50 ppm for the metal ion content more than divalent [of a water dispersing element] by the same demineralization washing actuation as an example 5 below, ion exchange water was added and the water dispersion of 3 % of the weight of concentration of a pigment derivative (i) was adjusted.

Pigment derivative (i)

[0098]

[Formula 10]



[0099] (Adjustment of a watercolor pigment dispersing element) 110g of water dispersions and 50g of ion exchange water of a pigment derivative (i) were mixed to C.I. pigment red 122 (450 ppm of metal ions more than divalent are contained) 20g whose first [an average of] particle size is 90nm, aqueous ammonia was added and the watercolor pigment dispersing element was obtained by the same actuation as an example 5 so that pH of mixed liquor might be set to 9.0.

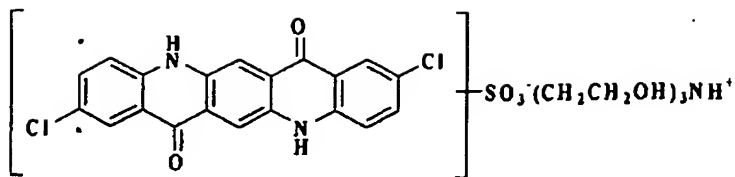
[0100] Example 8 (Quinacridone system pigment)

(Manufacture of a pigment derivative (j)) C.I. pigment red 202 The 200 sections were added below 20 degrees C in the sulfuric-acid 2000 section 98% of the weight. Next, after carrying out temperature up and agitating at 80 degrees C for 2.5 hours, it supplied to iced water and it was deposited. Filtration and brine washed precipitate and the water paste of the sulfonation object of a pigment was obtained. The n=1 (compound containing one sulfonic group) component ratio in the sulfonation object of this pigment was [the remainder of n= 2 (compound containing two sulfonic groups)] a non-substitution product 10% 85%. Next, the squirrel rally of the water paste of the sulfonation object of this pigment was carried out with ion exchange water, it adjusted to 1% of the weight of the water dispersion, demineralization washing was carried out using the ultrafiltration machine (the "Sentra mate" by the Japanese pole company) equipped with the filtration membrane (cut off molecular weight 300000 by the Japanese pole company "the Sentra mate cassette"), and the sum total content of 610 ppm to 520 ppm, chloride ion, and sulfate ion was set to 80000 to 60 ppm for the metal ion content more than divalent. Next, an example 1 and this actuation were made to generate a triethanolamine salt for the pigment derivative refined above, and the water dispersion of 3 % of the weight of concentration of a pigment derivative (j) was adjusted.

Pigment derivative (j)

[0101]

[Formula 11]



[0102] (Adjustment of a watercolor pigment dispersing element) 85g of water dispersions and 40g of ion exchange water of C.I. pigment violet 19 (430 ppm of metal ions more than divalent are contained) 20g and the above-mentioned pigment derivative (j) whose first [an average of] particle size is 85nm were mixed, triethanolamine was added and the watercolor pigment dispersing element was obtained by the same actuation as an example 5 so that pH of mixed liquor might be set to 9.0.

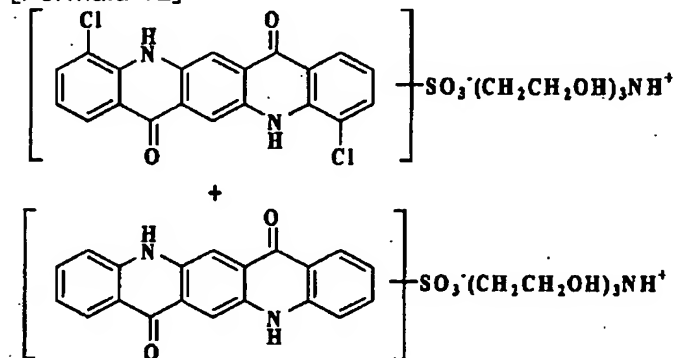
[0103] Example 9 (Quinacridone system pigment)

(Manufacture of a pigment derivative (k)) C.I. pigment red 206 The 200 sections were added below 20 degrees C in the sulfuric-acid 2000 section 98% of the weight. Next, after carrying out temperature up and agitating at 75 degrees C for 5 hours, it supplied to iced water and it was deposited. Filtration and brine washed precipitate and the water paste 2050 section (at the time of desiccation 320 section) of the sulfonation object of a pigment was obtained. The n=1 (compound containing one sulfonic group) component ratio in the sulfonation object of this pigment was [the remainder of the n=2 (compound containing two sulfonic groups) component ratio] a non-substitution product 14% 85%. The ultrafiltration was carried out by the example 8 said actuation below, and the sum total content of 870 ppm to 790 ppm, chloride ion, and sulfate ion was set to 80000 to 60 ppm for the metal ion content more than divalent. Next, an example 1 and this actuation were made to generate a triethanolamine salt for the pigment derivative refined above, and the water dispersion of 3 % of the weight of concentration of a pigment derivative (k) was adjusted.

Pigment derivative (k)

[0104]

[Formula 12]



[0105] (Adjustment of a watercolor pigment dispersing element) 70g of water dispersions and 40g of ion exchange water of C.I. pigment red 206 (460 ppm of metal ions more than divalent are contained) 20g and the above-mentioned pigment derivative (k) whose first [an average of] particle size is 80nm were mixed, triethanolamine was added so that pH of mixed liquor might be set to 9.0, and it distributed for about 7 hours using the paint shaker by having made zirconia beads into media, and the pigment dispersing element was obtained.

[0106] The example 3 (Quinacridone system pigment) of a comparison

(Manufacture of a pigment derivative (l)) The reaction condition of sulfonation was changed in the example 5 in 95 degrees C and 5.5 hours, and also the water paste of the sulfonation object of a pigment was obtained by the same actuation as an example 5. After carrying out demineralization washing of the water paste of the sulfonation object of this pigment by this actuation with the example 5 and setting the sum total content of 920 ppm to 630 ppm, chloride ion, and sulfate ion to 64000 to 30 ppm for the metal ion content more than divalent, ion exchange water was added and the water dispersion of 3% of concentration of a pigment derivative (l) was adjusted. This pigment derivative (l) contains a pigment derivative with two sulfonic groups 95%.

[0107] (Adjustment of a watercolor pigment dispersing element) 110g of water dispersions and 50g of ion exchange water of C.I. pigment red 122 (450 ppm of metal ion contents more than divalent are contained) 20g and a pigment derivative (l) whose first [an average of] particle size is 90nm were mixed, aqueous ammonia was added so that pH of mixed liquor might be set to 9.0, and it distributed for about 7 hours using the paint shaker by having made zirconia beads into media, and the pigment dispersing element was obtained. Viscosity is high and the obtained watercolor pigment dispersing element caused the flocculation. Moreover, when the watercolor pigment dispersing element was diluted to 3 % of the weight of concentration and it was dropped at No.2 filter paper, the bleeding of a pigment derivative was accepted.

[0108] Aqueous ammonia was added so that 4g and 110g of ion exchange water might be mixed and pH of mixed liquor might be set to 9.0 in C.I. pigment red 122 (450 ppm of metal ion contents more than divalent are contained) 20g and the commercial color C.I. acid red 249 whose example of comparison 4 (Quinacridone system pigment) first [an average of] particle size is 90nm, and it distributed for about 5 hours using the paint shaker by having made zirconia beads into media, and the watercolor pigment dispersing element was obtained. Viscosity is high and the obtained watercolor pigment dispersing element caused the flocculation. Moreover, the bleeding of a color was accepted, when this watercolor pigment dispersing element was diluted to 3 % of the weight of concentration and it was dropped at No.2 filter paper.

[0109] In example of comparison 5 (Quinacridone system pigment) example 5, 55g of 3-% of the weight water dispersions of a pigment derivative (g) was changed into 15g, and also the watercolor pigment dispersing element was obtained by the example 5 and this actuation.

[0110] In example of comparison 6 (Quinacridone system pigment) example 5, 55g of 3-% of the weight water dispersions of a pigment derivative (g) was changed into 250g, and also the watercolor pigment dispersing element was obtained by the example 5 and this actuation.

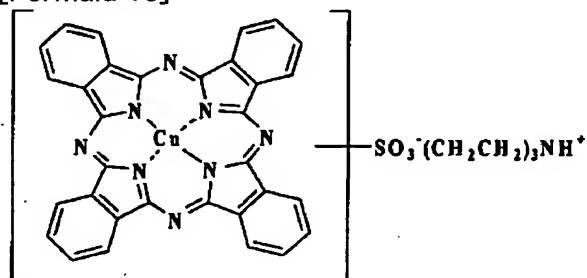
[0111] Example 10 (phthalocyanine pigment)

(Manufacture of a pigment derivative (m)) C.I. pigment blue 15:3 The 200 sections were added below 20 degrees C 22% of the weight in the +98 % of the weight sulfuric-acid 400 of oleum 1500 sections section. Next, after carrying out temperature up and agitating at 47 degrees C for 5 hours, it supplied to the iced water 3500 section, and it was deposited. Precipitate was washed in the filtration and 5-% of the weight hydrochloric-acid 6000 section, and the water paste 1520 section (at the time of desiccation 310 section) of the sulfonation object of a pigment was obtained. The n=1 (compound containing one sulfonic group) component ratio of the sulfonation object of this pigment was [the remainder of the n=2 (compound containing two sulfonic groups) component ratio] a non-substitution product 8% 90%. Next, triethanolamine is added so that pH of dispersion liquid may be set to 9.0 after carrying out the squirrel rally of the water paste of the sulfonation object of this pigment with ion exchange water and adjusting to a water dispersion 1% of the weight. Demineralization washing is carried out using the ultrafiltration machine (the "Sentra mate" by the Japanese pole company) equipped with the filtration membrane (cut off molecular weight 300000 by the Japanese pole company "the Sentra mate cassette"). The metal ion content more than divalent was condensed after setting the sum total content of 800 ppm to 480 ppm, chloride ion, and sulfate ion to 75000 to 84 ppm, and the water dispersion of 3 % of the weight of concentration of a pigment derivative (m) was obtained.

Pigment derivative (m)

[0112]

[Formula 13]



[0113] (Adjustment of a watercolor pigment dispersing element) 70g of 3% water dispersions of C.I. pigment blue 15:3 (500 ppm of metal ions more than divalent are contained) 20g and a pigment derivative (m) and 40g of ion exchange water whose first [an average of] particle size is 80nm were mixed, triethanolamine was added so that pH of mixed liquor might be set to 9.0, and it distributed for about 7 hours using the paint shaker by having made zirconia beads into media, and the pigment dispersing element was obtained.

[0114] The example 7 (phthalocyanine pigment) of a comparison

4g and 110g of ion exchange water were mixed for C.I. pigment blue 15:3 (500 ppm of metal ion contents more than divalent are contained) 20g whose first [an average of] particle size is 80nm, and the commercial color C.I. direct blue 86, it distributed for about 5 hours using the paint shaker by having made zirconia beads into media, and the watercolor pigment dispersing element was obtained. Viscosity is high and the obtained watercolor pigment dispersing element caused the flocculation. Moreover, the bleeding of a color was accepted, when the pigment dispersing element was diluted to 3 % of the weight of concentration and it was dropped at No.2 filter paper.

[0115] Example 11 (diketopyrrolopyrrole pigment)

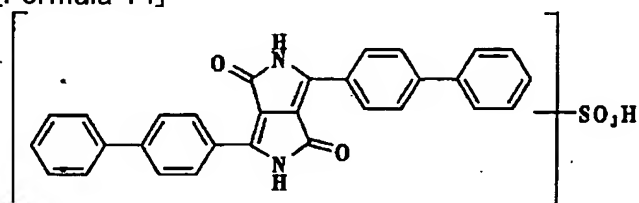
(Manufacture of a pigment derivative (n)) C.I. pigment red 264 The 200 sections were added below 20 degrees C in the oleum 1500 section 22% of the weight. Next, after carrying out temperature up and agitating at 70 degrees C for 5 hours, it supplied to the iced water 3500 section, and it was deposited. Precipitate was washed in the

filtration and 5-% of the weight hydrochloric-acid 6000 section, and the water paste 1300 section (at the time of desiccation 235 section) of the sulfonation object of a pigment was obtained. The n=1 (compound containing one sulfonic group) component ratio of the sulfonation object of this pigment was [the remainder of the n=2 (compound containing two sulfonic groups) component ratio] a non-substitution product 10% 85%. Next, carry out the squirrel rally of the water paste of the sulfonation object of this pigment with ion exchange water, and it adjusts to a water dispersion 1% of the weight. Demineralization washing is carried out using the ultrafiltration machine (the "Sentra mate" by the Japanese pole company) equipped with the filtration membrane (cut off molecular weight 300000 by the Japanese pole company "the Sentra mate cassette"). The metal ion content more than divalent was condensed after setting the sum total content of 500 ppm to 460 ppm, chloride ion, and sulfate ion to 67000 to 78 ppm, and the water dispersion of 3 % of the weight of concentration of a pigment derivative (n) was obtained.

Pigment derivative (n)

[0116]

[Formula 14]



[0117] (Adjustment of a watercolor pigment dispersing element) C.I. pigment red 264 (520 ppm of metal ions more than divalent are contained) 20g, 80g of 3% water dispersions of the above-mentioned pigment derivative (n), and 40g of ion exchange water whose first [an average of] particle size is 100nm were mixed, aqueous ammonia was added so that pH of mixed liquor might be set to 9.0, and it distributed for about 7 hours using the paint shaker by having made zirconia beads into media, and the pigment dispersing element was obtained. ****.

[0118] The example 8 (diketopyrrolopyrrole pigment) of a comparison

The reaction condition of sulfonation was changed in the example 11 in 99 degrees C and 10 hours, and also the water paste of the sulfonation object of a pigment was obtained by the same actuation as an example 11. After carrying out demineralization washing of the water paste of the sulfonation object of this pigment by this actuation with the example 11 and setting the sum total content of 900 ppm to 650 ppm, chloride ion, and sulfate ion to 74000 to 80 ppm for the metal ion content more than divalent, ion exchange water was added and the water dispersion of 3 % of the weight of concentration of a pigment derivative (p) was adjusted. This pigment derivative (p) contains a pigment derivative with two sulfonic groups 95%.

[0119] (Adjustment of a watercolor pigment dispersing element) C.I. pigment red 264 (500 ppm of metal ion contents more than divalent are contained) 20g, 80g of 3-% of the weight water dispersions of the above-mentioned pigment derivative (p), and 40g of ion exchange water whose first [an average of] particle size is 100nm were mixed, aqueous ammonia was added so that pH of mixed liquor might be set to 9.0, and it distributed for about 5 hours using the paint shaker by having made zirconia beads into media, and the watercolor pigment dispersing element was obtained. Viscosity is high and the obtained watercolor pigment dispersing element caused the flocculation. Moreover, the bleeding of a color was accepted, when the pigment dispersing element was diluted to 3 % of the weight of concentration and it was dropped at No.2 filter paper.

[0120] Example 12 (Quinacridone system pigment)

(Manufacture of a pigment derivative (r)) C.I. pigment violet 19 The 100 sections were added below 20 degrees C in the sulfuric-acid 1000 section 98% of the weight. Next, after carrying out temperature up and agitating at 80 degrees C for 2 hours, it supplied to iced water and it was deposited. The acetone washed [filtration and] precipitate, it dried and the sulfonation object 116 section of a pigment was obtained. The n=1 (compound containing one sulfonic group) component ratio of the sulfonation object of this pigment was [the remainder of n= 2 (compound containing two sulfonic groups)] a non-substitution product 16% 60%. In addition, the sum total content of 260 ppm, chloride ion, and sulfate ion of the metal ion content more than divalent [of the sulfonation object of the obtained pigment] was 51 ppm. The sulfonation object of this pigment does not have the counter ion of a sulfonic group, and it checked that it was the pigment derivative with which the sulfonic group separated 100%.

[0121] (Adjustment of a watercolor pigment dispersing element) The triethanolamine water solution was added 2% of the weight so that 1.36g and 85g of ion exchange water might be mixed and pH of mixed liquor might be set to 7.9 in C.I. pigment violet 19 (430 ppm of metal ions more than divalent are contained) 13.64g and the above-mentioned pigment derivative (r) whose first [an average of] particle size is 85nm, and it distributed for about 6 hours using the paint shaker by having made zirconia beads into media, and the pigment dispersing element was obtained. The neutralization index of the sulfonic group of the pigment derivative in this watercolor pigment dispersing element (r) was 100%. When this pigment dispersing element was diluted to 3 % of the weight of

concentration and it was dropped at No.2 filter paper, the bleeding of a pigment derivative was not accepted. The assessment result of the pigment dispersing element obtained in each example was shown in a table 1.

[0122]

[A table 1]

	2価以上の金属 イオン含有量(ppm)	塩化物イオンと硫酸 イオン含有量(ppm)	分散平均粒径 (nm)	分散粒径 250nm以上(%)	伝導度 (μ S/cm)	表面張力 (mN/m)	粘度 (mPa·S)	pH	保存安定性 (50℃)	起濁性	ゼータ電位 (mV)
実施例1	430	53	90	<1	510	65.4	3.5	8.1	30日以上	◎	-48
実施例2	450	66	102	<1	400	62.4	4.2	9.4	30日以上	◎	-45
実施例3	380	84	85	<1	520	61.0	3.8	9.2	30日以上	◎	-53
実施例4	410	45	105	<1	530	68.0	4.7	7.8	30日以上	◎	-49
実施例5	410	60	105	<1	460	68.0	3.0	7.8	30日以上	◎	-44
実施例6	460	62	95	<1	480	61.5	2.8	8.8	30日以上	◎	-50
実施例7	490	80	120	<1	600	66.0	3.4	8.7	30日以上	◎	-43
実施例8	450	55	110	<1	570	66.5	3.5	9.0	30日以上	◎	-45
実施例9	490	58	98	<1	480	68.5	3.6	9.2	30日以上	◎	-51
実施例10	480	84	110	<1	620	73.0	2.9	9.3	30日以上	◎	-49
実施例11	460	78	95	<1	750	71.0	3.8	9.0	30日以上	◎	-52
実施例12	420	68	114	<1	661	67.5	3.3	8.4	30日以上	◎	-48
比較例1	480	750	1100	<1	1250	測定不可	300	8.3	30日以上	△	-20
比較例2	480	70	5260	>10	580	測定不可	610	8.1	x	△	-22
比較例3	480	75	460	>10	900	67.5	440	8.2	x	△	-28
比較例4	1540	560	1230	>10	3450	測定不可	590	9.1	x	△	-15
比較例5	490	110	540	>10	950	測定不可	670	8.3	x	△	-14
比較例6	410	60	465	>10	600	測定不可	320	8.2	x	△	-25
比較例7	680	105	420	>10	820	測定不可	320	8.7	x	△	-38
比較例8	650	80	450	>10	630	66.0	200	8.2	x	△	-32

[0123] After it taught the raw material of the presentation shown in nine to examples 13-21 and example of comparison 12 table 2 to the stirred tank and DISUPA performed stirring and mixing, it filtered with the 0.8-micrometer membrane filter, and the recording ink for ink jets was obtained. About the obtained recording ink for ink jets, particle size and viscosity were measured and preservation stability, regurgitation stability, a water resisting property, and blinding-proof nature were evaluated. A result is shown in a table 2.

[0124]

[A table 2]

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例9	比較例10
水性顔料分散体の処方	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
水性顔料分散体量(部)	50	50	50	50	50	50
樹脂水溶液(部)	0	0	1	3	0	0
グリセリン(部)	15	10	15	15	15	15
エチレングリコール(部)	5	5	5	0	5	5
ジエチレングリコールモノブチルエーテル(部)	0	5	0	5	0	0
活性剤(部)	0	0	0.1	0.1	0.1	0.1
防黴剤(部)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イオン交換水(部)	59.9	59.9	58.8	56.8	59.8	59.8
分散平均粒径(nm)	95	100	98	120	2670	5450
粘度(cps)	4.3	4.5	3.2	4.5	沈降	沈降
保存安定性(50℃)	○	○	○	○	×	×
吐出安定性	○	○	○	○	×	×
耐水性	○	○	○	○	×	×
耐目詰まり性	○	○	○	○	×	×
印字品質	○	○	○	○	×	×

[0125]

	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	比較例11	比較例12
水性顔料分散体の処方	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例3	比較例4
水性顔料分散体量(部)	50	50	50	50	50	50	50
樹脂水溶液(部)	3	0	3	0	0	0	0
グリセリン(部)	15	15	15	10	10	15	15
エチレングリコール(部)	0	5	0	5	5	5	5
ジエチレングリコールモノブチルエーテル(部)	5	0	5	5	5	0	0
活性剤(部)	0.1	0	0.1	0	0	0.1	0.1
防黴剤(部)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イオン交換水(部)	58.8	59.9	58.8	59.9	59.9	59.8	59.8
分散平均粒径(nm)	110	100	135	115	110	580	1330
粘度(cps)	4.3	3.8	3.5	4.1	4.2	沈降	沈降
保存安定性(50℃)	○	○	○	○	○	×	×
吐出安定性	○	○	○	○	○	×	×
耐水性	○	○	○	○	○	×	×
耐目詰まり性	○	○	○	○	○	×	×
印字品質	○	○	○	○	○	×	×

[0126] water-soluble-resin solution: -- the styrene made from Johnson Polymer / acrylic water-soluble-resin water solution, the "JON krill J-62", and the "plaque cel GXL" by about 34% activator:anionic surfactant [by Kao Corp.] "Pelex 0 T-P" and about 70% [of solid content] antifungal agent:Zeneka Co. of solid content

[0127]

[Effect of the Invention] The watercolor pigment dispersing element of this invention uses the pigment derivative 3 - 30 weight sections which have the pigment distributed and the affiliated and only sulfonic group as a dispersant to the pigment 100 weight section, and when the sulfonic group is carrying out salt formation with ammonia or an organic amine, the high distributed stability of a pigment is acquired. Moreover, by having set the metal ion content more than divalent [in a watercolor pigment dispersing element] to 500 ppm or less, by the high pigment density range, it was able to have low conductivity and high surface tension, and was able to consider as the watercolor pigment dispersing element excellent in distribution stability with the passage of time. Moreover, the lightfastness of that do not carry out blinding, but it is stabilized in that that this invention does not have - blot and a high-definition record image is obtained, desiccation of - recording ink, and a fixation rate are quick, - nozzle, or a recording ink distribution channel, and recording ink carries out the regurgitation, that the preservation stability of - recording ink is good, that - record concentration is high, and - print and a water resisting property were able to offer the recording ink for aqueous ink jets which fulfills demand characteristics, such as a good thing.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-241638
(P2002-241638A)

(43) 公開日 平成14年8月28日 (2002.8.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース*(参考)
C 0 9 B 67/20		C 0 9 B 67/20	L 4 J 0 3 9
67/46		67/46	A
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2001-48950(P2001-48950)

(22) 出願日 平成13年2月23日 (2001.2.23)

(31) 優先権主張番号 特願2000-59754(P2000-59754)

(32) 優先日 平成12年3月6日 (2000.3.6)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-77499(P2000-77499)

(32) 優先日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-241015(P2000-241015)

(32) 優先日 平成12年8月9日 (2000.8.9)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000222118
東洋インキ製造株式会社
東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 上村 敏文
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 金田 潤
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

Fターム(参考) 4J039 BC16 BC40 BC51 BC79 BE01
CA06 DA02 EA14 EA35 EA38
EA42 EA44 EA46 GA24

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性顔料分散体およびインクジェット用記録液

(57) 【要約】

【課題】水分散性、経時分散安定性に優れた水性顔料分散体およびその製造方法、さらにその顔料分散体を用いたインクジェット用記録液において、印字後の耐光性、耐水性、色相、印字濃度、普通紙上に印字した場合の色域再現範囲に優れ、ノズルでの吐出安定性の良好な水性インクジェット用記録液を提供することにある。

【解決手段】 顔料100重量部、スルホン酸基含有顔料誘導体3〜30重量部および水からなる水性顔料分散体であって、上記スルホン酸基含有顔料誘導体は、分散すべき顔料と同系の顔料分子中に唯一のスルホン酸基を有し、該スルホン酸基はアンモニア又は有機アミン塩を形成しており、上記水性顔料分散体の固形分中の2価以上の金属イオン含有量が500ppm以下であり、上記顔料はその粒子表面に吸着した上記スルホン酸基含有顔料誘導体による静電反発により水中に分散していることを特徴とする水性顔料分散体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料100重量部、スルホン酸基含有顔料誘導体3〜30重量部および水からなる水性顔料分散体であって、上記スルホン酸基含有顔料誘導体は、分散すべき顔料と同系の顔料分子中に唯一のスルホン酸基を有し、該スルホン酸基はアンモニア又は有機アミン塩を形成しており、上記水性顔料分散体の固形分中の2価以上の金属イオン含有量が500ppm以下であり、上記顔料はその粒子表面に吸着した上記スルホン酸基含有顔料誘導体による静電反発により水中に分散していることを特徴とする水性顔料分散体。

【請求項2】 水性顔料分散体の固形分中の塩化物イオンと硫酸イオンの含有量の合計が100ppm以下である請求項1記載の水性顔料分散体。

【請求項3】 スルホン酸基含有顔料誘導体が、スルホン酸基を導入すべき顔料を基準として、分子中に唯一のスルホン酸基を有する誘導体が60%以上であり、かつ分子中に2個以上のスルホン酸基を有する顔料誘導体が20%以下である請求項1または2記載の水性顔料分散体。

【請求項4】 スルホン酸基含有顔料誘導体が顔料の直接スルホン化物である請求項1ないし3いずれか記載の水性顔料分散体。

【請求項5】 顔料がベンズイミダゾロン系顔料である請求項1ないし4いずれか記載の水性顔料分散体。

【請求項6】 顔料が縮合多環系顔料である請求項1ないし4いずれか記載の水性顔料分散体。

【請求項7】 顔料が粒子の平均一次粒径が150nm以下である請求項1ないし6いずれか記載の水性顔料分散体。

【請求項8】 顔料が粒子の分散粒径が50nm<D₅₀<150nmかつ150nm<D₉₉<400nmである請求項1ないし7いずれか記載の水性顔料分散体。

【請求項9】 顔料粒子のゼータ電位が負である請求項1ないし8いずれか記載の水性顔料分散体。

【請求項10】 pHが7〜10である請求項1ないし9いずれか記載の水性顔料分散体。

【請求項11】 25℃での伝導度が600μS/cm以下である請求項1ないし10いずれか記載の水性顔料分散体。

【請求項12】 25℃での表面張力が60mN/m以上である請求項1ないし11いずれか記載の水性顔料分散体。

【請求項13】 25℃での粘度が4.0mPa・s以下である請求項1ないし12いずれか記載の水性顔料分散体。

【請求項14】 請求項1ないし13いずれか記載の水性顔料分散体を含むことを特徴とするインクジェット用記録液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水分散性、経時分散安定性に優れた水性顔料分散体および印字後の耐光性、耐水性、色相に優れ、ノズルでの吐出安定性の良好なインクジェット用記録液に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、水性インキや水性塗料は、顔料を界面活性剤、分散樹脂等を用いて水中に分散させている。しかしながら、界面活性剤は泡立ちの問題があり、泡立ちを抑制するため消泡剤を併用するとレベリング性が低下する等の問題があった。又、分散樹脂は、比較的高粘度の顔料分散体においては有効であるが、低粘度の顔料分散体に関しては限定的な効果しか認められなかった。

【0003】水に溶解する染料や顔料誘導体を用いて顔料を水に分散させる技術が知られている。例えば、特開昭56-155261号公報、特開昭56-155262号公報には、顔料と顔料と同じ色調を有する染料とを含む水性顔料分散体が開示されている。この手法によれば、染料の一部は顔料の表面に吸着することで水中での顔料の分散安定性が向上するが、染料の水に対する溶解性が顔料の粒子表面の親和性に比べて大きすぎるため、塗料やインキとした場合混色やブリードといった問題が生ずる。

【0004】特開平10-36741号公報には、フタロシアニン顔料とカルボン酸基が導入されたフタロシアニン化合物を含む水性顔料分散体が開示されている。この技術によれば、ブリードの問題は改良されるが、未だ顔料の分散安定性に問題があった。特開平11-49974号公報には、顔料と無機イオンと結合したスルホン酸基を導入した顔料誘導体とからなり水性顔料分散体が開示されている。この手法によれば、顔料の分散安定性は、顔料と一体となった顔料誘導体のスルホン酸基と塩形成した2価金属イオンの静電反発力により得られる。しかし、顔料分散工程で混入してくる程度の微量の2価金属イオンにより分散安定性をコントロールするのは生産技術上の困難があった。

【0005】又、インクジェット用の記録液においては、プリンターの高解像化につれノズル径が細くなってきており、これに伴い顔料粒子の粒子径も微細化する必要が生じている。しかしながら、顔料を含むインクジェット記録液の場合には、ノズルからの吐出安定性と再溶解（分散）性、印字後の発色性等のインクジェット用記録液に必要とされる要求を同時に満たすことは困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、経時での保存安定性に優れた水性顔料分散体を提供することを目的とする。更に本発明は、インクジェットインキ用記録液

に使用した場合のノズルでの吐出安定性、さらには印字した場合の充分な色再現性範囲を有し、優れた耐水性と耐光性の両立した性能を有する顔料型インクジェット用記録液を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、顔料100重量部、スルホン酸基含有顔料誘導体3〜30重量部および水からなる水性顔料分散体であって、上記スルホン酸基含有顔料誘導体は、分散すべき顔料と同系の顔料分子中に唯一のスルホン酸基を有し、該スルホン酸基はアンモニア又は有機アミン塩を形成しており、上記水性顔料分散体の固形分中の2価以上の金属イオン含有量が50ppm以下であり、上記顔料はその粒子表面に吸着した上記スルホン酸基含有顔料誘導体による静電反発により水中に分散していることを特徴とする水性顔料分散体に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の顔料としては、フタロシアニン系、キナクリドン系、キナクリドンキノ系、イソインドリノン系、キノフタロン系、ジケトピロロピロール系、ペリレン系、ペリノン系、インジゴ系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、アントラキノ系、ピランスロン系、アンスアンスロン系、フラバンスロン系、インダンスロン系および金属錯系等の縮合多環系顔料、ベンズイミダゾロン系、不溶性アゾ系、縮合アゾ系、溶性アゾ系の有機顔料から選ばれる。

【0009】本発明の顔料は、上記の顔料を形成する顔料分子骨格の置換可能な任意の位置に置換基を有した化合物を包含する。これらの置換基としては、メチル基、エチル基などの低級アルキル基、メトキシ基、エトキシ基などの低級アルコキシ基、塩素、臭素などのハロゲン元素、ハロゲン置換アルキル基、カルボキシレート基、アセチル基、水酸基等がある。

【0010】本発明の顔料の具体例をC. I. ピグメントナンバーにより例示する。フタロシアニン系顔料としては、C. I. ピグメントブルー15、15:2、15:3、15:4、15:5、15:6、16、C. I. ピグメントグリーン7、36等がある。

【0011】キナクリドン系顔料としては、C. I. ピグメントバイオレット19、42、C. I. ピグメントレッド122、192、202、206、207、209、C. I. ピグメントオレンジ48、49等がある。

【0012】イソインドリノン系顔料としては、C. I. ピグメントイエロー109、110、173、C. I. ピグメントオレンジ61等がある。

【0013】イソインドリン系顔料としては、C. I. ピグメントイエロー139、185、C. I. ピグメントオレンジ66、69、C. I. ピグメントレッド260、C. I. ピグメントブラウン38等がある。

【0014】キノフタロン系顔料としては、C. I. ピ

グメントイエロー138がある。ジケトピロロピロール系顔料としては、C. I. ピグメントレッド254、255、264、272、C. I. ピグメントオレンジ71、73等がある。

【0015】ベンズイミダゾロン系顔料としては、C. I. ピグメントイエロー120、151、154、156、175、180、181、194、C. I. ピグメントオレンジ36、60、62、72、C. I. ピグメントレッド171、175、176、185、208、C. I. ピグメントバイオレット32、C. I. ピグメントブラウン25等がある。

【0016】不溶性アゾ系顔料としては、C. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、20、21、22、23、31、32、37、38、41、95、111、112、114、119、136、146、147、148、150、164、170、184、187、188、210、212、213、222、223、238、245、253、256、258、261、266、267、268、269、C. I. ピグメントオレンジ1、2、5、6、13、15、16、22、24、34、38、44、C. I. ピグメントバイオレット13、25、44、50、C. I. ピグメントブラウン1、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、5、6、10、12、13、14、17、49、55、60、63、65、73、74、75、81、83、87、90、97、98、106、111、113、114、116、121、124、126、127、130、136、152、165、167、170、171、172、174、176、188、C. I. ピグメントブルー25等がある。

【0017】縮合アゾ系顔料としては、C. I. ピグメントイエロー93、94、95、128、166、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントレッド144、166、214、220、221、242、248、262、C. I. ピグメントブラウン23、41、42等がある。

【0018】ペリレン系顔料としては、C. I. ピグメントレッド123、149、178、179、190、224、C. I. ピグメントバイオレット29、C. I. ピグメントブラック31、32等がある。ペリノン系顔料としてはC. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントレッド194、バットレッド14等がある。

【0019】インジゴ系顔料としては、C. I. ピグメントブルー63、73015:X等がある。チオインジゴ系顔料としては、C. I. ピグメントレッド88、181等がある。ジオキサジン系顔料としては、C. I. ピグメントバイオレット23、37等がある。アンスラキノ系顔料としては、C. I. ピグメントイエロー9

9、108、123、147、193、199、C. I. ピグメントレッド83、89、177等がある。

【0020】ピランスロン系顔料としては、C. I. ピグメントレッド216、226、C. I. ピグメントオレンジ40、51等がある。アンスアンスロン系顔料としては、C. I. ピグメントレッド168、C. I. ピグメントバイオレット31、バットオレンジ3等がある。フラバンスロン系顔料としては、C. I. ピグメントイエロー24、バットイエロー1等がある。インダンスロン系顔料としては、C. I. ピグメントブルー60、64、バットブルー4等がある。

【0021】金属錯体系顔料としては、C. I. ピグメントグリーン10、C. I. ピグメントイエロー117、129、150、153、177、179、257、271、C. I. ピグメントオレンジ59、65、68等がある。ジケトピロロピロール系顔料としては、C. I. ピグメントレッド254、255、264、272、C. I. ピグメントオレンジ71、73等がある。

【0022】本発明の水性顔料分散体における顔料粒子の平均一次粒径は、1000～5 nmが好ましく、更に好ましくは150～5 nmである。このような粒径の顔料を調整するため、粗製顔料または顔料品位の顔料をソルトミリング、ソルベントミリング等の湿式粉碎又は乾式粉碎して顔料の微細化処理を行う。ソルトミリングとは、有機顔料と水溶性の無機塩からなる混合物に少量の水溶性の溶剤を加え、水冷等で30～65℃に温度制御しながらニーダー等の混練機により混合物を強く混練した後、粉碎混合物を水中に投入し、水溶性の無機塩および水溶性の溶剤を溶解、除去するものである。

【0023】水溶性の無機塩は、有機顔料の磨砕助剤として加えるものであり、有機顔料の2～20重量倍、好ましくは3～10重量倍を使用する。水溶性の無機塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム等がある。水溶性の溶剤は、粘結および結晶防止のために加えるものであり、混合物中の水溶性の溶剤の量は、有機顔料の0.5～5重量倍、好ましくは0.5～3重量倍を使用する。水溶性の溶剤としては、例えば、

ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールおよびそれらのモノアルキルエーテル等がある。本発明においてスルホン酸基含有顔料誘導体の存在下に顔料の微細化処理を実施することもできる。

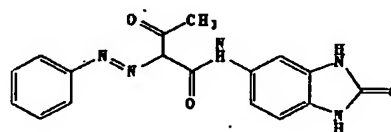
【0024】顔料の水性顔料分散体中での分散粒子径は、レーザー光散乱粒度分布計により測定した平均粒径が10～150 nm、かつ250 nm以上の粗大粒子が全粒子の1重量%以下、又、50 nm<D₉₉<150 nmかつ150 nm<D₉₉<400 nm、好ましくは150 nm<D₉₉<250 nmである。平均分散粒径が大きすぎるとインクジェット用記録液として使用した場合吐出安定性を損なったり、沈殿を生じる等の欠点があり、粗大粒子が少なければ少ない程良い。

【0025】本発明の水性顔料分散体は、顔料とスルホン酸基含有顔料誘導体は同じ化学構造であることが好ましい。これは単に顔料誘導体が分散させる顔料と同系であることを意味するだけではなく、同系の顔料と顔料誘導体であっても基本骨格が同じ構造であるものを選択することが有利であることを意味する。例えば、ベンズイミダゾロン系顔料には下記(1)～(3)に示す基本骨格の異なるものがあるので、スルホン酸基含有顔料誘導体も、分散させる顔料と同じ基本骨格のものを選択することが好ましい。分散すべき顔料と顔料誘導体の基本分子骨格を同じとすることで顔料の粒子表面への顔料誘導体の吸着力が高まるため分散安定性が向上すると考えられる。

式(1)

【0026】

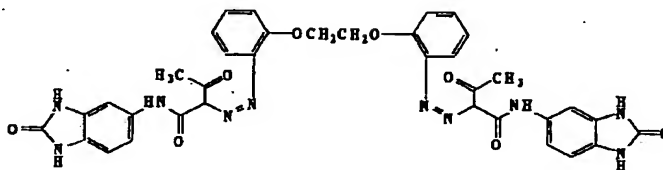
【化1】



【0027】式(2)

【0028】

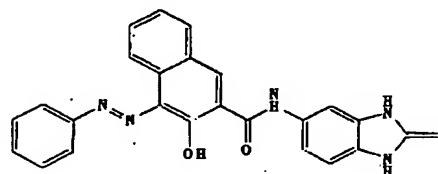
【化2】



【0029】式(3)

【0030】

【化3】



【0031】本発明の顔料誘導体は分子中に唯一のスルホン酸基を有する。分子中に2個以上のスルホン酸基を有する顔料誘導体は、水に対する溶解性が大きいため顔料粒子表面への吸着力が小さくなり、顔料の分散安定性に寄与できないのみならず、水中に溶解した分子が顔料の分散安定性を妨げるので極力除去する必要がある。顔料にスルホン酸基を導入するには、例えば、顔料に発煙硫酸や濃硫酸、クロロ硫酸などのスルホン化剤を作用させればよい。スルホン化は顔料分子にスルホン酸基が一つだけ導入される割合が最大になるように反応温度、反応時間などの反応条件を制御することが好ましい。しかしながら、スルホン化工程において全ての顔料分子にスルホン酸基を一つだけ導入することは困難であり、通常は一分子中に2個以上のスルホン酸基が導入された化合物および未反応物との混合物として得られる。このため、スルホン酸基を2個以上有する顔料誘導体は後工程で除去する必要がある。例えば、スルホン酸を含有する顔料誘導体（スルホン酸基を2個以上含有する化合物を含む。）を使用して顔料を分散処理して水性顔料分散体とした後、限外ろ過等の手法により水に溶解しているスルホン酸基を2個以上含有する顔料誘導体を除去してもよいし、顔料の分散に供する前にスルホン酸基含有顔料誘導体だけの分散体を調整し、スルホン酸基を2個以上有する顔料誘導体を除去しても良い。スルホン酸基を2個以上有する顔料誘導体は、唯一のスルホン酸基を有する顔料誘導体に対して20重量%以下、好ましくは15重量%以下とする。

【0032】又、スルホン酸基含有顔料誘導体は、スルホン酸基を導入すべき顔料を基準として、分子中に唯一のスルホン酸基を有する誘導体が60%以上、好ましくは70%以上であり、かつ分子中に2個以上のスルホン酸基を有する顔料誘導体が20%以下、好ましくは15%以下である。

【0033】本発明のスルホン酸基含有顔料誘導体がアゾ系、ベンズイミダゾロン系のようなカップリング反応により得られる顔料の誘導体である場合、先ずスルホン酸基を一つ有するベース成分またはカップラー成分を製造し、次いで両者をカップリングさせることによっても本発明のスルホン酸基含有顔料誘導体を得ることもできる。

【0034】本発明のスルホン酸基含有顔料誘導体は、水性顔料分散体中で、アンモニウム塩もしくは有機アミン塩を形成する。スルホン酸基含有顔料誘導体は顔料を分散前にアンモニア又は有機アミンにより塩形成しておいてもよいし、顔料分散時に水中にアンモニア又は有機アミンを添加しておいてもよい。有機アミンとしては、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、モノ

エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、イソプロパノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、N,N-ジメチル-1,3-ジアミノプロパン、N,N-ジエチル-1,3-ジアミノプロパンなどが挙げられる。

【0035】本発明においてスルホン酸基含有顔料誘導体の吸着した顔料は、顔料表面が負帯電となり、その静電反発により水中で分散するものと考えられる。又、本発明の水性顔料分散体中の顔料誘導体は顔料に吸着したものの他に水媒体中に溶解ないし分散しているものも存在し、これらの未吸着の顔料誘導体も分散体の安定性に何らかの寄与をしているものと推定されている。本発明の水性顔料分散体は、顔料粒子の表面を改質することによって顔料表面の水親和性を増加させ、分散剤、界面活性剤、水溶性樹脂などの外部的な分散助剤を必要とすることなく水中に安定する自己分散型の顔料分散体である。

【0036】本発明においてスルホン酸基含有顔料誘導体の使用量は、顔料100重量部に対して3〜30重量部であることが好ましく、より好ましくは5〜25重量部である。顔料に対するスルホン酸基含有顔料誘導体の含有量が上記数値より小さくなると顔料の分散安定性が不足し、逆に大きくなると分散体の粘度が増加し分散性が低下するので好ましくない。また、本発明の水性顔料分散体の顔料濃度は10〜30重量%が好ましい。

【0037】本発明の水性顔料分散体において、顔料の分散安定性を良好に保つため、水性分散体中のCa、Mg、Fe、Ba、Al、Ni等の2価以上の金属イオン、塩化物イオン、硫酸イオンを極力排除することが好ましい。これらの夾雑イオンの除去は、スルホン酸基含有顔料誘導体の水分散液もしくは最終的に得られた顔料分散体液に、限外ろ過精製、半透膜精製、イオン交換樹脂精製、キレート精製、酸洗浄等を行うことにより達成できる。しかしながら、これらの夾雑イオンは顔料や顔料誘導体を合成する過程や水性顔料分散体の製造工程で混入されてくるので、ある程度の量が存在することは避けられない。本発明によれば、水性顔料分散体中の固形分中の2価以上の金属イオンを500ppm以下、又、塩化物イオンと硫酸イオンの合計が、水性顔料分散体中100ppm以下、好ましくは70ppm以下とすることが好ましい。夾雑イオンの量が上記数値より多くなると、顔料が凝集、沈殿する傾向が避けられない。

【0038】本発明の水性顔料分散体は、スルホン酸基含有顔料誘導体の存在下に顔料をアンモニアもしくは有機アミンを含む水中に分散処理して得ることができる。すなわち、顔料を分散させる水は、アンモニア又は有機アミンによりpHが7〜11、好ましくは、8〜10となるように調整することが好ましい。使用する水は、2価以上の金属イオンを含まない精製水、純水またはこれ

に準ずる水を使用する。

【0039】分散工程に使用する分散機としては、ベイントコンディショナー（レッドデビル社製）、ボールミル、サンドミル（シンマルエンタープライゼス社製「ダイノミル」等）、アトライター、パールミル（アイリッヒ社製「DCPミル」等）、コボールミル、ホモキサー、ホモジナイザー（エム・テクニク社製「クレアミックス」等）、湿式ジェットミル（ジーナス社製「ジーナスPY」、ナノマイザー社製「ナノマイザー」）等を用いることができる。分散機としてメディアを使うものには、ガラスビーズ、ジルコニアビーズ、アルミナビーズ、磁性ビーズ、スチレンビーズを用いることができる。

【0040】本発明の水性顔料分散体は、スルホン酸基含有顔料誘導体が高い解離度を示すため、アルカリ性が強すぎるとスルホン酸基に対するカウンターイオンの量が過剰となって顔料誘導体の水に対する溶解性または親水性が高くなるため、顔料表面への吸着力が低下し、分散安定性が低下する。このため、水性顔料分散体のpHは11を越えないようにすることが好ましい。

【0041】本発明において水性顔料分散体の表面張力は、60mN/m以上、好ましくは60～75mN/mとすることができる。このことにより、広範囲の表面張力を持ったインクジェット用記録液を調整することが可能となる。一般に、水性顔料分散体に活性剤や水性分散樹脂等を使用すると表面張力は低下するため、顔料分散剤として活性剤や水溶性分散樹脂を用いた水性顔料分散体は、表面張力が25～50mN/mと低くなり、インクジェット用記録液は表面張力が狭い範囲に限定される。又、本発明の水性顔料分散体は、pHが7～10、伝導度が600 μ S/cm以下、粘度が4.0mPa \cdot s以下、好ましくは1.0～4.0mPa \cdot sである。

【0042】本発明の水性顔料分散体は、インクジェット用記録液100重量部中に0.5～10重量部、さらには2～8重量部含まれていることが好ましい。顔料が少なすぎると記録液としての十分な濃度が得られず、また多すぎると記録液として要求される吐出安定性、ノズルの耐目詰まり性が損なわれる。

【0043】本発明のインクジェット用記録液には、紙への定着性、インキ塗膜の耐水性を向上させるために、水性樹脂を用いることができる。使用できる水性樹脂としては、水溶性樹脂と水分散性樹脂に大別でき、それぞれアクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ブタジエン系樹脂、石油系樹脂、フッ素系樹脂等の水溶性樹脂および水分散性樹脂が挙げられる。

【0044】水分散性樹脂の分散粒径は、重合操作や界面活性剤等により種々変えることができ、通常は数十～数千nmの粒径のものが得られる。ノズルでの目詰まり

を無くすためには、レーザー光散乱粒度分布計により測定した水分散性樹脂の平均粒径が20～300nm、かつ500nm以上の粗大粒子が全樹脂粒子の3重量%以下、さらには平均粒径が50～200nm、かつ500nm以上の粗大粒子が全樹脂粒子の2重量%以下であることが好ましい。

【0045】水溶性樹脂または水分散性樹脂は、インクジェット用記録液100重量部中に0.05～5重量部、さらには0.1～3重量部含まれていてもよい。

【0046】本発明のインクジェット用記録液には、表面張力調整用、紙への浸透性の調整用として、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性の界面活性剤や高分子界面活性剤を用いることができる。

【0047】アニオン性界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルジアリールエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸塩、ナフタレンスルホン酸フォルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル塩、グリセロールボレイト脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセロール脂肪酸エステル等が例示できる。

【0048】非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、フッ素系、シリコン系等の非イオン性界面活性剤が例示できる。

【0049】カチオン性界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキルイミダゾリウム塩等が例示できる。両イオン性界面活性剤としては、アルキルベタイン、アルキルアミノオキサイド、ホスファジルコリン等が例示できる。

【0050】高分子界面活性剤としては、アクリル系水溶性樹脂、スチレン/アクリル系水溶性樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、水溶性ポリアミド樹脂等が例示できる。界面活性剤は、必要に応じてアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、高分子界面活性剤等の2種以上を併用しても良い。

【0051】本発明の水性顔料分散体およびインクジェット用記録液は、水系媒体中に顔料、顔料誘導体および必要に応じて水系樹脂その他の添加剤により構成される。水系媒体とは、水、水と混和可能な有機溶媒およびそれらの混合物を表し、水としては、金属イオン等を除

去したイオン交換水ないし蒸留水を、水性顔料分散体またはインクジェット用記録液の49～95重量%の範囲で用いられる。

【0052】本発明において水性溶剤とは水と混和可能な有機溶剤であり、インクジェット用記録液としてのノズル部分での乾燥、記録液の固化を防止し、安定な記録液の噴射およびノズルでの経時の乾燥を防止するものであり、単独ないし混合して記録液の1～50重量%、好ましくは2～25重量%の範囲で用いられる。

【0053】水性溶剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-アロバンジオール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ケトンアルコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、1,2-ヘキサジオール、N-メチル-2-ピロリドン、2,4,6-ヘキサントリオール、テトラフルフリルアルコール、4-メトキシ-4-メチルペンタノン等を例示できる。また、記録液の乾燥を速める目的においては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類も用いることができる。

【0054】本発明のインクジェット用記録液には、必要に応じて下記のような種々の添加剤を用いることができる。記録液の被印刷体が紙のような浸透性のある材料のときは、紙への記録液の浸透を早め見掛けの乾燥性を早くするため浸透剤を加えることができる。浸透剤としては、水性溶剤で例示したジエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル、アルキレングリコール、ポリエチレングリコールモノラウリルエーテル、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等を用いることができる。これらは、記録液の0～5重量%、好ましくは0.1～5重量%の範囲で用いられる。浸透剤は上記使用量で十分な効果があり、これよりも多いと印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こし好ましくない。

【0055】防腐剤は、記録液への黴や細菌の発生を防止する目的で添加し、防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ソジウムピリジンチオン-1-オキシサイド、ジメチルピリジンチオン-1-オキシサイド、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、1-ベンズイソチアゾリン-3-オンのアミン塩等が用いられる。これらは、記録液中に0.05～1.0重量%の範囲で含まれることが好ましい。

【0056】キレート剤は、記録液中の金属イオンを封鎖するものであり、ノズル部での金属の析出や記録液中での不溶性物の析出等を防止するものであり、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド、エチレンジア

ミンテトラアセティックアシッドのナトリウム塩、エチレンジアミンテトラアセティックアシッドのジアンモニウム塩、エチレンジアミンテトラアセティックアシッドのテトラアンモニウム塩等が用いられる。これらは、記録液中に0.005～0.5重量%の範囲で用いられる。

【0057】また、記録液のpHを調整し、記録液の安定または記録装置中の記録液配管との安定性を得るため、アミン、無機塩、アンモニア等のpH調整剤、リン酸等の緩衝液を用いることができる。また、記録液の吐出時あるいは配管内部での循環、移動、または記録液の製造時の泡の発生を防止するため消泡剤を添加することもできる。

【0058】本発明のインクジェット用記録液は、顔料分散体および水系樹脂を水系媒体中に分散し、適宜水で希釈、他の添加剤を混合することにより製造できる。分散は、ディスパー、サンドミル、ホモジナイザー、ボールミル、ペイントシェーカー、超音波分散機等を用いて行うことができる。また、混合攪拌は通常の羽を用いた攪拌機による攪拌の他、高速の分散機、乳化機等により行うことができる。

【0059】混合された記録液は、希釈の前または後に、孔径0.65 μ m以下のフィルター、さらには孔径0.45 μ m以下のフィルターにて十分濾過することが好ましい。フィルター濾過に先立ち遠心分離による濾過を行うこともでき、これにより、フィルター濾過における目詰まりを少なくし、フィルター交換を少なくできる。

【0060】記録液は、記録装置の方式にもよるが、粘度0.8～15cps（25℃）の液体として調整することが好ましい。表面張力は、25～73dyn/cmに調整することが好ましい。pHは、特に制約されないが7～10の弱アルカリ性が好ましい。

【0061】本発明の水性顔料分散体は、インクジェット用記録液に用いた場合に、優れた耐水性、保存安定性を有し、ノズルでの目詰まりが無く、長期にわたり安定な吐出を与える。また、紙に印字した印字品位において十分な濃度を有し、色域再現範囲が広く、染料タイプと比べて耐光性に優れている。そのため、オフィスにおける書類作成、郵便物の宛名書き、ダンボールのマーキング、ナンバーリング、バーコード付与等の分野でカラー化印字物として広範囲な分野で利用できる。さらに、水性顔料分散体は、グラビアインキ、水性塗料、その他印刷インキ分野に用いることができる。

【0062】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は実施例に特に限定されるものではない。実施例中、部は重量部を表す。なお、顔料誘導体中のスルホン酸基が1個である化合物（n=1）の成分比測定、2個以上の金属イオン含有量、粒径、粘度、表

面張力、伝導度、保存安定性、起泡性、ゼータ電位の測定、およびインクジェット用記録液の粒径、粘度、表面張力、保存安定性、吐出安定性、耐水性、耐目詰まり性の評価、普通紙への印字品質の測定等は下記の方法で行った。

【0063】(1) 顔料誘導体中のスルホン酸基を1個有する化合物($n=1$)の成分比測定

顔料誘導体をメタノール、ジメチルホルムアミド、水などの極性溶媒に溶解させ、逆相のHPLC(HPLC用カラム:日本分光製Crestpak C18S)を用いて分離し測定した。

【0064】(2) 2価以上の金属イオン量の測定

顔料、顔料誘導体および顔料分散体を乾燥し、乾燥粉末を硝酸、過塩素酸水溶液で酸分解した水溶液を蛍光分光分析によりカルシウム量、マグネシウム量、鉄量、バリウム量、アルミニウム量、ニッケル量を分析し、それらの合計量を2価以上の金属イオン量とした。

【0065】(3) 塩化物イオン量と硫酸イオン量の測定

顔料分散体を精製水で測定可能範囲まで希釈し、イオンクロマトグラフ測定装置(DIONEX社製2010i)、カラム(DIONEX社製IonPac AS4A)を用いて顔料分散体の塩化物イオンと硫酸イオン含有量を測定した。

【0066】(4) 顔料の平均粒径

顔料を溶剤に分散させ、セル上に塗布したあと透過型電子顕微鏡(TEM)によって観察し平均粒径を求めた。

【0067】(5) 分散粒径

レーザー回折方式の粒度分布計(日機装社製「マイクロトラックUPA」)を用いて測定し、D50、D99を測定した。

【0068】(6) 粘度

低粘度領域では振動式粘度計(山一電気社製「VM-1A」)、中粘度領域以上についてはB型粘度計を用いて25℃における粘度を測定した。

【0069】(7) 表面張力

表面張力計(協和界面化学社製「CBVP-Z」)で25℃における表面張力を測定した。

【0070】(8) 伝導度測定

伝導度計(HORIBA社製「DS-12」)を用いて25℃における伝導度を測定した。

【0071】(9) pH測定

pHイオンメーター(DKK社製「IOL-50」)を用いて25℃におけるpHを測定した。

【0072】(10) 保存安定性

水性顔料分散体では、50℃での粒径変化が15nm未満および粘度の変化が0.5cps未満である保存期間の日数を示した。保存安定性が一日以下の場合については×で示した。インクジェット用記録液では、50℃で3ヶ月保存後の粒径および粘度の変化から保存安定性を

評価した(○:粒径の変化15nm未満かつ粘度の変化0.2cps未満、×:粒径の変化15nm以上または粘度の変化0.2cps以上)。

【0073】(11) 起泡性

50mlの蓋付きスクリー管に水性顔料分散体を30ml加え、上下に20回程激しく振り、3分後の泡の状態で起泡性を評価した(◎:泡が消失、○:泡がスクリー管内面に少し、△:泡が全面にあり起泡高さ3mm未満、×:泡が全面にあり起泡高さ3mm以上)。

【0074】(12) ゼータ電位

顔料分散体を精製水で測定可能範囲まで希釈し、ゼータ電位測定装置(日機装社製「Zeta PALS」)によって顔料分散体のゼータ電位を測定した。

(13) 吐出安定性

インクジェット用記録液をインクジェットプリンター(エプソン社製「HG-5130」)のカートリッジに詰めて、普通紙(ゼロックス社製「K」)に印字を行い、吐出安定性を評価した。(○:ノズルから120分以上安定に連続吐出する、△:連続吐出120分以内で液滴の着弾位置に乱れが生ずる、×:ノズルから安定に吐出しない)。

【0075】(14) 耐水性

(13)で得られた印字物を、水に濡らしたのち指で擦り、印字物の変化を目視で評価した(○:インキの滲み、剥がれが認められない、×:インキの滲み、剥がれが認められる)。

【0076】(15) 耐目詰まり性

(13)と同様にして印字後にプリンタのキャップを外し、1時間後に再度印字を行い、目詰まりの有無を評価した(○:ノズルの目詰まり無し、×:ノズルの目詰まり有り)。

【0077】(16) 印字品質

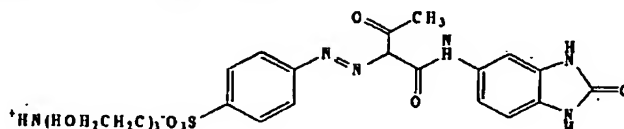
インクジェット用記録液をインクジェットプリンター(エプソン社製「PM-750C」)のカートリッジに詰めて、普通紙(ゼロックス社製「4024」)にMS明朝により文字サイズ10Pで印字を行い、インキのフェザーリング性を評価した。(○:フェザーリングが殆どなく、「龍」の字がにじまずに判別可能、×:フェザーリングが有り、にじみにより「龍」の字が判別困難)。

【0078】実施例1(ベンズイミダゾロン系顔料)

(顔料誘導体(a)の製造)イオン交換水200部に水酸化ナトリウム8.0部を溶解させ、4-アミノベンゼンスルホン酸17.3部を加えた。これに濃塩酸50部を添加し、0℃以下に冷却した。次に、亜硝酸ナトリウム7.2部をイオン交換水20部に溶解させて反応系に滴下し、5℃以下で1時間攪拌した。次に、イオン交換水1000部に水酸化ナトリウム10.4部を溶解させ、アセトアセチルベンズイミダゾール23.3部を添加した。これに85重量%酢酸25.5部を添加し、上記で調整したジアゾニウム塩溶液を滴下し室温で1時間

攪拌した。沈殿物をろ過、イオン交換水で水洗し顔料誘導体の水ペースト210部（乾燥時42部）を得た。次に、顔料誘導体の水ペーストをイオン交換水でリスラリーして8重量%水分散液に調整し、半透膜（スペクトラムメディカルインダストリーズ社製「Spectra/Por」分画分子量12000-14000）を用いて脱塩洗浄し、2価以上の金属イオン含有量を850ppmから620ppm、塩化物イオンと硫酸イオンの合計含有量を50ppmから10ppmとした。次に、上記

で精製した顔料誘導体の乾燥品10部をイオン交換水200部にトリエタノールアミン15部を添加してpH9.0とし、生成した沈殿物をろ過、イオン交換水で水洗、乾燥し顔料誘導体（a）を得た。この顔料誘導体（a）中のn=1（スルホン酸基を1個含有する化合物）成分比は100%であった。顔料誘導体（a）
【0079】
【化4】



【0080】（水性顔料分散体の調整）平均一次粒径が85nmであるC. I. ピグメントオレンジ60（2価以上の金属イオン含有量を320ppm含有する）20g、顔料誘導体（a）を1.6gおよびイオン交換水110gを混合し、混合液のpHが9.0になるようにトリエタノールアミンを添加、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーを用いて約5時間分散し顔料分散体を得た。得られた水性顔料分散体を濃度3重量%に希釈しNo. 2濾紙へ滴下したが顔料誘導体のブリードは認められなかった。

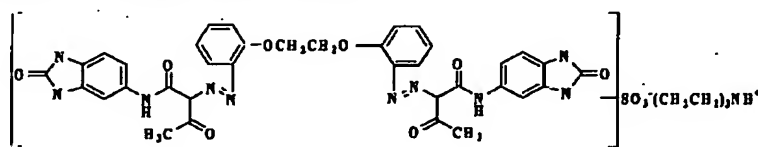
【0081】実施例2（ベンズイミダゾロン系顔料）（顔料誘導体（b）の製造）C. I. ピグメントイエロー180 50部を95重量%硫酸750部に10℃以下で添加した。次に、昇温し15℃で2時間攪拌した後、氷水に投入し析出させた。沈殿物をろ過、5重量%食塩水で洗浄し、顔料のスルホン化物の水ペースト294部（乾燥時53部）を得た。この顔料のスルホン化物

のn=1（スルホン酸基を1個有する化合物）成分比は90%、n=2（スルホン酸基を2個有する化合物）成分比は8%、残りは無置換体であった。次に、顔料誘導体の水ペーストをイオン交換水でリスラリーして1重量%水分散液に調整し、ろ過膜（日本ボール社製「セントラメイトカセット」分画分子量300000）を備えた限外ろ過機（日本ボール社製「セントラメイト」）を用いて脱塩洗浄し、2価以上の金属イオン含有量を860ppmから810ppm、塩化物イオンと硫酸イオンの合計含有量を60000ppmから80ppmとした。次に、上記で精製した顔料誘導体を実施例1と同操作によりトリエタノールアミン塩を生成させ顔料誘導体（b）の濃度3重量%の水分散液を調整した。

顔料誘導体（b）

【0082】

【化5】



【0083】（水性顔料分散体の調整）平均一次粒径が80nmであるC. I. ピグメントイエロー180（2価以上の金属イオン含有量を400ppm含有する）20g、上記の顔料誘導体（b）の水分散液53gおよびイオン交換水59gを混合し、混合液のpHが9.0になるようにトリエタノールアミンを添加し、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーを用いて約5時間分散し顔料分散体を得た。

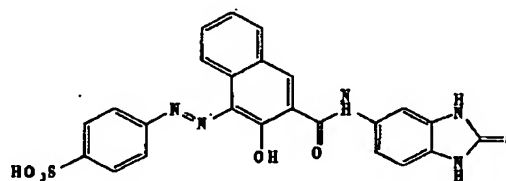
【0084】実施例3（ベンズイミダゾロン系顔料）（顔料誘導体（c）の製造）実施例1においてアセトアセチルベンズイミダゾール23.3部に換えて3-ヒドロキシ-N-（2-オキソ-5-ベンズイミダゾリニル）-2-ナフトアミドを当量（33.8部）使用した

他は実施例1と同操作により顔料誘導体（c）の水ペーストを得た。

顔料誘導体（c）

【0085】

【化6】



【0086】以下実施例1と同様の脱塩洗浄操作を行い2価以上の金属イオン含有量を680ppmから610

ppmとした後、乾燥し、顔料誘導体(c)を得た。この顔料誘導体(c)中の $n=1$ (スルホン酸基を1個含有する化合物)成分比は100%であった。

(顔料水性分散体の調整) 平均一次粒径が90nmであるC. I. ビグメントレッド171(2価以上の金属イオン含有量を380ppm含有する)20g、顔料誘導体(c)4gおよびイオン交換水110gを混合し、混合液のpHが9.0になるようにアンモニア水を添加し、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーを用いて約5時間分散し水性顔料分散体を得た。

【0087】実施例4(ベンズイミダゾロン系顔料)

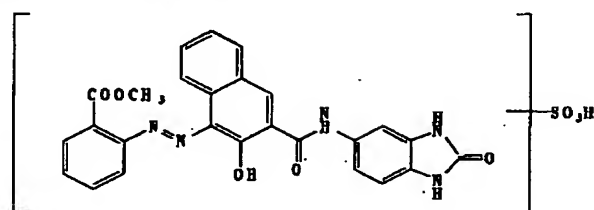
(顔料誘導体(d)の製造) 実施例2においてC. I. ビグメントイエロー180に換えてC. I. ビグメント

イエロー175を使用した他は実施例2と同操作により顔料のスルホン化物を得た。この顔料のスルホン化物中の $n=1$ (スルホン酸基を1個含有する化合物)成分比は85%、 $n=2$ (スルホン酸基を2個含有する化合物)成分比は12%、残りは無置換体であった。以下実施例2と同様の限外濾過処理により2価以上の金属イオン含有量を690ppmから540ppm、塩化物イオンと硫酸イオンの合計含有量を8000ppmから60ppmとした後、乾燥し、顔料誘導体(d)を得た。

顔料誘導体(d)

【0088】

【化7】



【0089】(水性顔料分散体の調整) 平均一次粒径が85nmであるC. I. ビグメントイエロー175(2価以上の金属イオン含有量を410ppm含有する)20g、顔料誘導体(d)3.8gおよびイオン交換水110gを混合し、混合液のpHが9.0になるようにアンモニア水を添加し、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーを用いて約5時間分散し水性顔料分散体を得た。

【0090】比較例1(ベンズイミダゾロン系顔料)

平均一次粒径が80nmであるC. I. ビグメントイエロー151(2価以上の金属イオン含有量を270ppm含有する)20g、市販の染料C. I. アシッドイエロー23を4gおよびイオン交換水110gを混合し、混合液のpHが9.0になるようにアンモニア水を添加、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーを用いて約5時間分散し水性顔料分散体を得た。得られた水性顔料分散体を濃度3重量%に希釈しNo. 2 濾紙へ滴下したところ染料のブリードが認められた。

【0091】比較例2(ベンズイミダゾロン系顔料)

(顔料誘導体(e)の製造) C. I. ビグメントイエロー180 50部を95重量%硫酸750部に10℃以下で添加した。次に、昇温させ20℃で2時間攪拌した後、氷水に投入し析出させた。沈殿物をろ過、イオン交換水で洗浄し顔料のスルホン化物の水ペーストを得た。以下実施例2と同様の限外濾過を行い2価以上の金属イオン含有量を760ppmから580ppm、塩化物イオンと硫酸イオンの合計含有量を6400ppmから50ppmとした。次に、上記で精製した顔料誘導体を実施例1と同操作によりトリエタノールアミン塩を生成させ顔料誘導体(e)の濃度3重量%の水分散液を調整

した。この顔料誘導体(e)中の $n=1$ (スルホン酸基を1個含有する化合物)成分比は10%で、残りはスルホン酸基を2個以上含有する化合物であった。

(水性顔料分散体の調整) 平均一次粒径が80nmであるC. I. ビグメントイエロー180(2価以上の金属イオン含有量を400ppmを含有する)20g、顔料誘導体(e)1.8gおよびイオン交換水110gを混合し、混合液のpHが9.0になるようにトリエタノールアミンを添加し、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーを用いて約5時間分散し水性顔料分散体を得た。

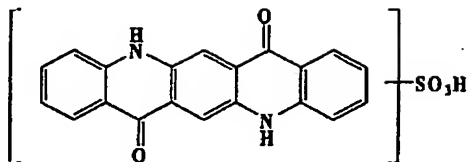
【0092】実施例5(キナクリドン系顔料)

(顔料誘導体(g)の製造) C. I. ビグメントバイオレット19 200部を98重量%硫酸2000部に20℃以下で添加した。次に、昇温し80℃で2.5時間攪拌した後、氷水に投入し析出させた。沈殿物をろ過、食塩水で洗浄し顔料のスルホン化物の水ペースト1520部(乾燥時310部)を得た。この顔料のスルホン化物の $n=1$ (スルホン酸基を1個含有する化合物)成分比は95%、 $n=2$ (スルホン酸基を2個含有する化合物)成分比は4%、残りは無置換体であった。次に、この顔料のスルホン化物の水ペーストをイオン交換水でスラリーして8重量%水分散液に調整し、半透膜(スペクトラムメディカルインダストリーズ社製「Spectra/Por」分画分子量12000-14000)を用いて脱塩洗浄し、2価以上の金属イオン含有量を950ppmから670ppm、塩化物イオンと硫酸イオンの合計含有量を7600ppmから30ppmとした後、イオン交換水を添加し顔料誘導体(g)の濃度3重量%の水分散液を調整した。

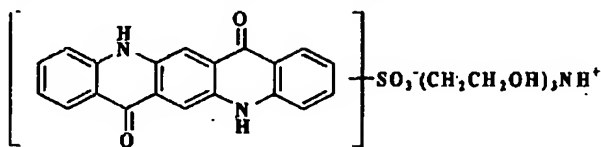
顔料誘導体 (g)

【0093】

【化8】



【0094】(水性顔料分散体の調整) 平均一次粒径が90nmであるC. I. ピグメントレッド122 (2価以上の金属イオン含有量を380ppmを含有する) 20g、上記の顔料誘導体 (g) の水分散体55gおよび



【0097】(水性顔料分散体の調整) 平均一次粒径が85nmであるC. I. ピグメントバイオレット19 (2価以上の金属イオンを430ppm含有する) 20g、顔料誘導体 (h) 1.8gおよびイオン交換水110gを混合し、混合液のpHが9.0になるようにトリエタノールアミンを添加し、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーを用いて約7時間分散し水性顔料分散体を得た。

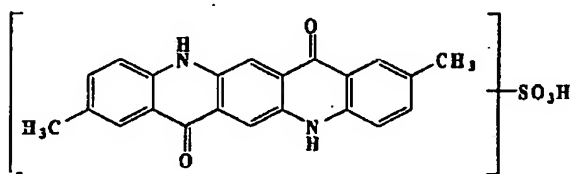
実施例7 (キナクリドン系顔料)

(顔料誘導体 (i) の製造) 実施例5においてC. I. ピグメントバイオレット19をC. I. ピグメントレッド122に変更した他は実施例5と同様のスルホン化により顔料のスルホン化物を含む水ペーストを得た。この顔料のスルホン化物中の $n=1$ (スルホン酸基を1個有する化合物) 成分比は90%、 $n=2$ (スルホン酸基を2個有する化合物) 成分比は3%、残りは無置換体であった。以下実施例5と同様の脱塩洗浄操作により水分散体の2価以上の金属イオン含有量を850ppmから740ppm、塩化物イオンと硫酸イオンの合計含有量を73000ppmから50ppmとした後、イオン交換水を添加し顔料誘導体 (i) の濃度3重量%の水分散液を調整した。

顔料誘導体 (i)

【0098】

【化10】



イオン交換水60gを混合し、混合液のpHが9.0になるようにアンモニア水を添加し、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーを用いて約7時間分散し水性顔料分散体を得た。

【0095】実施例6 (キナクリドン系顔料)

(顔料誘導体 (h) の製造) 実施例5で得られた精製した顔料誘導体 (g) の乾燥品10gを、イオン交換水200部にトリエタノールアミン15部を添加してpHを9.0とし、生成した沈殿物を濾過、イオン交換水で洗浄、乾燥し、顔料誘導体 (h) 18部を得た。

顔料誘導体 (h)

【0096】

【化9】

【0099】(水性顔料分散体の調整) 平均一次粒径が90nmであるC. I. ピグメントレッド122 (2価以上の金属イオンを450ppm含有する) 20gに顔料誘導体 (i) の水分散液110gおよびイオン交換水50gを混合し、混合液のpHが9.0になるようにアンモニア水を添加して実施例5と同様の操作により水性顔料分散体を得た。

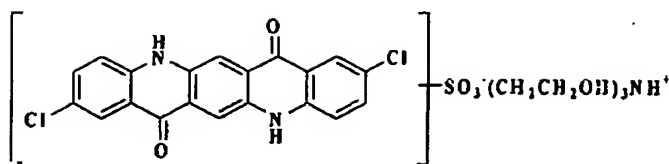
【0100】実施例8 (キナクリドン系顔料)

(顔料誘導体 (j) の製造) C. I. ピグメントレッド202 200部を98重量%硫酸2000部に20℃以下で添加した。次に、昇温し80℃で2.5時間攪拌した後、氷水に投入し析出させた。沈殿物をろ過、食塩水で洗浄し顔料のスルホン化物の水ペーストを得た。この顔料のスルホン化物中の $n=1$ (スルホン酸基を1個含有する化合物) 成分比は85%、 $n=2$ (スルホン酸基を2個含有する化合物) は10%、残りは無置換体であった。次に、この顔料のスルホン化物の水ペーストをイオン交換水でリスラリーして1重量%の水分散液に調整し、濾過膜 (日本ボール社製「セントラメイトカセット」分画分子量300000) を備えた限外濾過機 (日本ボール社製「セントラメイト」) を用いて脱塩洗浄し、2価以上の金属イオン含有量を610ppmから520ppm、塩化物イオンと硫酸イオンの合計含有量を80000ppmから60ppmとした。次に、上記で精製した顔料誘導体を実施例1と同操作によりトリエタノールアミン塩を生成させ顔料誘導体 (j) の濃度3重量%の水分散液を調整した。

顔料誘導体 (j)

【0101】

【化11】



【0102】（水性顔料分散体の調整）平均一次粒径が85nmであるC. I. ピグメントバイオレット19（2価以上の金属イオンを430ppm含有する）20g、上記の顔料誘導体（j）の水分散液85gおよびイオン交換水40gを混合し、混合液のpHが9.0になるようにトリエタノールアミンを添加して実施例5と同様の操作により水性顔料分散体を得た。

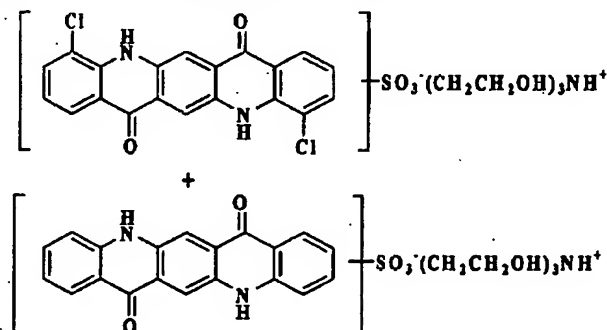
【0103】実施例9（キナクリドン系顔料）（顔料誘導体（k）の製造）C. I. ピグメントレッド206 200部を98重量%硫酸2000部に20℃以下で添加した。次に、昇温し75℃で5時間攪拌した後、氷水に投入し析出させた。沈殿物をろ過、食塩水で洗浄し顔料のスルホン化物の水ペースト2050部（乾

燥時320部）を得た。この顔料のスルホン化物中のn=1（スルホン酸基を1個含有する化合物）成分比は85%、n=2（スルホン酸基を2個含有する化合物）成分比は14%、残りは無置換体であった。以下実施例8同操作により限外濾過し、2価以上の金属イオン含有量を870ppmから790ppm、塩化物イオンと硫酸イオンの合計含有量を80000ppmから60ppmとした。次に、上記で精製した顔料誘導体を実施例1と同操作によりトリエタノールアミン塩を生成させ顔料誘導体（k）の濃度3重量%の水分散液を調整した。

顔料誘導体（k）

【0104】

【化12】



【0105】（水性顔料分散体の調整）平均一次粒径が80nmであるC. I. ピグメントレッド206（2価以上の金属イオンを460ppm含有する）20g、上記の顔料誘導体（k）の水分散液70gおよびイオン交換水40gを混合し、混合液のpHが9.0になるようにトリエタノールアミンを添加し、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーを用いて約7時間分散し顔料分散体を得た。

【0106】比較例3（キナクリドン系顔料）（顔料誘導体（l）の製造）実施例5においてスルホン化の反応条件を95℃、5.5時間に変更した他は実施例5と同様の操作により顔料のスルホン化物の水ペーストを得た。この顔料のスルホン化物の水ペーストを実施例5と同操作により脱塩洗浄し、2価以上の金属イオン含有量を920ppmから630ppm、塩化物イオンと硫酸イオンの合計含有量を64000ppmから30ppmとした後、イオン交換水を添加し顔料誘導体（l）の濃度3%の水分散液を調整した。この顔料誘導体（l）はスルホン酸基を2個持つ顔料誘導体を95%含む。

【0107】（水性顔料分散体の調整）平均一次粒径が90nmであるC. I. ピグメントレッド122（2価以上の金属イオン含有量を450ppm含有する）20g、顔料誘導体（l）の水分散液110gおよびイオン交換水50gを混合し、混合液のpHが9.0になるようにアンモニア水を添加、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーを用いて約7時間分散し顔料分散体を得た。得られた水性顔料分散体は粘度が高くフロキュレーションを起こした。又、水性顔料分散体を濃度3重量%に希釈しNo. 2濾紙へ滴下したところ、顔料誘導体のブリードが認められた。

【0108】比較例4（キナクリドン系顔料）平均一次粒径が90nmであるC. I. ピグメントレッド122（2価以上の金属イオン含有量を450ppm含有する）20g、市販の染料C. I. アシッドレッド249を4gおよびイオン交換水110gを混合し、混合液のpHが9.0になるようにアンモニア水を添加し、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーを用いて約5時間分散し水性顔料分散体を得た。得られた水性顔料分散体は粘度が高くフロキュレーションを起こし

た。又、この水性顔料分散体を濃度3重量%に希釈しN o. 2 濾紙へ滴下したところ染料のブリードが認められた。

【0109】比較例5（キナクリドン系顔料）実施例5において顔料誘導体（g）の3重量%水分散液55gを15gに変更した他は実施例5と同操作により水性顔料分散体を得た。

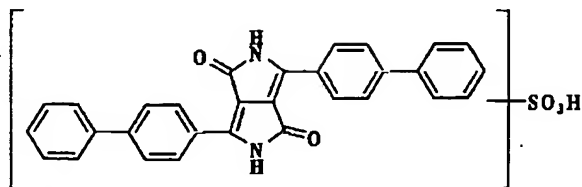
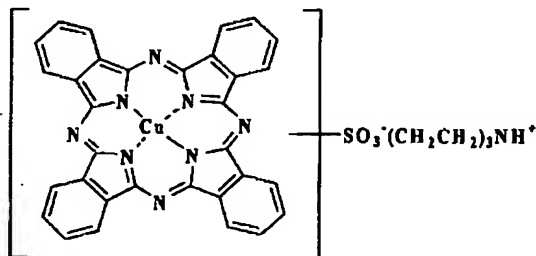
【0110】比較例6（キナクリドン系顔料）実施例5において顔料誘導体（g）の3重量%水分散液55gを250gに変更した他は実施例5と同操作により水性顔料分散体を得た。

【0111】実施例10（フタロシアニン系顔料）（顔料誘導体（m）の製造）C. I. ピグメントブルー15：3 200部を22重量%発煙硫酸1500部+98重量%硫酸400部に20℃以下で添加した。次に、昇温し47℃で5時間攪拌した後、氷水3500部に投入し析出させた。沈殿物をろ過、5重量%塩酸6000部で洗浄し顔料のスルホン化物の水ペースト1520部（乾燥時310部）を得た。この顔料のスルホン化物のn=1（スルホン酸基を1個含有する化合物）成分比は90%、n=2（スルホン酸基を2個含有する化合物）成分比は8%、残りは無置換体であった。次に、この顔料のスルホン化物の水ペーストをイオン交換水でリスラリーして1重量%水分散液に調整した後分散液のpHが9.0となるようにトリエタノールアミンを添加し、濾過膜（日本ボール社製「セントラメイトカセット」分画分子量300000）を備えた限外濾過機（日本ボール社製「セントラメイト」）を用いて脱塩洗浄し、2価以上の金属イオン含有量を800ppmから480ppm、塩化物イオンと硫酸イオンの合計含有量を75000ppmから84ppmとした後、濃縮し顔料誘導体（m）の濃度3重量%の水分散液を得た。

顔料誘導体（m）

【0112】

【化13】



【0117】（水性顔料分散体の調整）平均一次粒径が

【0113】（水性顔料分散体の調整）平均一次粒径が80nmであるC. I. ピグメントブルー15：3（2価以上の金属イオンを500ppm含有する）20g、顔料誘導体（m）の3%水分散液70gおよびイオン交換水40gを混合し、混合液のpHが9.0になるようにトリエタノールアミンを添加し、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーを用いて約7時間分散し顔料分散体を得た。

【0114】比較例7（フタロシアニン系顔料）平均一次粒径が80nmであるC. I. ピグメントブルー15：3（2価以上の金属イオン含有量を500ppm含有する）20g、市販の染料C. I. ダイレクトブルー86を4gおよびイオン交換水110gを混合し、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーを用いて約5時間分散し水性顔料分散体を得た。得られた水性顔料分散体は粘度が高くフロキュレーションを起こした。又、顔料分散体を濃度3重量%に希釈しN o. 2 濾紙へ滴下したところ染料のブリードが認められた。

【0115】実施例11（ジケトピロロピロール系顔料）

（顔料誘導体（n）の製造）C. I. ピグメントレッド264 200部を22重量%発煙硫酸1500部に20℃以下で添加した。次に、昇温し70℃で5時間攪拌した後、氷水3500部に投入し析出させた。沈殿物をろ過、5重量%塩酸6000部で洗浄し顔料のスルホン化物の水ペースト1300部（乾燥時235部）を得た。この顔料のスルホン化物のn=1（スルホン酸基を1個含有する化合物）成分比は85%、n=2（スルホン酸基を2個含有する化合物）成分比は10%、残りは無置換体であった。次に、この顔料のスルホン化物の水ペーストをイオン交換水でリスラリーして1重量%水分散液に調整し、濾過膜（日本ボール社製「セントラメイトカセット」分画分子量300000）を備えた限外濾過機（日本ボール社製「セントラメイト」）を用いて脱塩洗浄し、2価以上の金属イオン含有量を500ppmから460ppm、塩化物イオンと硫酸イオンの合計含有量を67000ppmから78ppmとした後、濃縮し顔料誘導体（n）の濃度3重量%の水分散液を得た。

顔料誘導体（n）

【0116】

【化14】

100nmであるC. I. ピグメントレッド264（2

価以上の金属イオンを520ppm含有する)20g、上記の顔料誘導体(n)の3%水分散液80gおよびイオン交換水40gを混合し、混合液のpHが9.0になるようにアンモニア水を添加し、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーを用いて約7時間分散し顔料分散体を得た。った。

【0118】比較例8(ジケトピロロピロール系顔料)実施例11においてスルホン化の反応条件を99℃、10時間に変更した他は実施例11と同様の操作により顔料のスルホン化物の水ペーストを得た。この顔料のスルホン化物の水ペーストを実施例11と同操作により脱塩洗浄し、2価以上の金属イオン含有量を900ppmから650ppm、塩化物イオンと硫酸イオンの合計含有量を74000ppmから80ppmとした後、イオン交換水を添加し、顔料誘導体(p)の濃度3重量%の水分散液を調整した。この顔料誘導体(p)はスルホン酸基を2個持つ顔料誘導体を95%含む。

【0119】(水性顔料分散体の調整)平均一次粒径が100nmであるC. I. ピグメントレッド264(2価以上の金属イオン含有量を500ppm含有する)20g、上記の顔料誘導体(p)の3重量%水分散液80gおよびイオン交換水40gを混合し、混合液のpHが9.0になるようにアンモニア水を添加し、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーを用いて約5時間分散し水性顔料分散体を得た。得られた水性顔料分散体は粘度が高くフロキュレーションを起こした。又、顔料分散体を濃度3重量%に希釈しNo. 2濾紙へ滴下したところ染料のブリードが認められた。

【0120】実施例12(キナクリドン系顔料)

(顔料誘導体(r)の製造)C. I. ピグメントバイオレット19 100部を98重量%硫酸1000部に20℃以下で添加した。次に、昇温し80℃で2時間攪拌した後、氷水に投入し析出させた。沈殿物をろ過、アセトンで洗浄、乾燥して顔料のスルホン化物116部を得た。この顔料のスルホン化物のn=1(スルホン酸基を1個含有する化合物)成分比は60%、n=2(スルホン酸基を2個含有する化合物)は16%、残りは無置換体であった。なお、得られた顔料のスルホン化物の2価以上の金属イオン含有量は260ppm、塩化物イオンと硫酸イオンの合計含有量は51ppmであった。この顔料のスルホン化物はスルホン酸基のカウンターイオンがなく、スルホン酸基が100%遊離した顔料誘導体であることを確認した。

【0121】(水性顔料分散体の調整)平均一次粒径が85nmであるC. I. ピグメントバイオレット19(2価以上の金属イオンを430ppm含有する)13.64g、上記顔料誘導体(r)を1.36gおよびイオン交換水85gを混合し、混合液のpHが7.9になるように2重量%トリエタノールアミン水溶液を添加、ジルコニアビーズをメディアとしてペイントシェーカーを用いて約6時間分散し顔料分散体を得た。この水性顔料分散体中の顔料誘導体(r)のスルホン酸基の中和率は100%であった。この顔料分散体を濃度3重量%に希釈しNo. 2濾紙へ滴下したところ顔料誘導体のブリードは認められなかった。各例で得られた顔料分散体の評価結果を表1に示した。

【0122】

【表1】

	2価以上の金属 イオン含有量(ppm)	塩化物イオンと硫酸 イオン含有量(ppm)	分散平均粒径 (nm)	分散粒径 250nm以上(%)	伝導度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	表面張力 (mN/m)	粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{S}$)	pH	保存安定性 (50℃)	起濁性	ゼータ電位 (mV)
実施例1	430	53	90	<1	510	65.4	3.5	8.1	30日以上	◎	-48
実施例2	450	66	102	<1	400	62.4	4.2	9.4	30日以上	◎	-45
実施例3	380	84	85	<1	520	61.0	3.8	9.2	30日以上	◎	-53
実施例4	410	45	105	<1	530	68.0	4.7	7.8	30日以上	◎	-49
実施例5	410	60	105	<1	460	68.0	3.0	7.8	30日以上	◎	-44
実施例6	460	62	95	<1	480	61.5	2.8	8.8	30日以上	◎	-50
実施例7	490	80	120	<1	600	66.0	3.4	8.7	30日以上	◎	-43
実施例8	450	55	110	<1	570	66.5	3.5	9.0	30日以上	◎	-45
実施例9	490	58	98	<1	480	68.5	3.6	9.2	30日以上	◎	-51
実施例10	480	84	110	<1	620	73.0	2.9	9.3	30日以上	◎	-49
実施例11	460	78	95	<1	750	71.0	3.8	9.0	30日以上	◎	-52
実施例12	420	68	114	<1	661	67.5	3.3	8.4	30日以上	◎	-48
比較例1	480	750	1100	<1	1250	測定不可	300	8.3	30日以上	△	-20
比較例2	480	70	5260	>10	580	測定不可	610	8.1	x	△	-22
比較例3	480	75	460	>10	900	67.5	440	8.2	x	△	-28
比較例4	1540	560	1230	>10	3450	測定不可	590	9.1	x	△	-15
比較例5	480	110	540	>10	950	測定不可	670	8.3	x	△	-14
比較例6	410	60	465	>10	600	測定不可	320	8.2	x	△	-25
比較例7	680	105	420	>10	820	測定不可	320	8.7	x	△	-38
比較例8	650	80	450	>10	630	66.0	200	8.2	x	△	-32

【0123】実施例13～21および比較例9～12
表2に示す組成の原料を攪拌槽に仕込み、ディスパーにより攪拌、混合を行った後、0.8 μm のメンブランフィルターで濾過し、インクジェット用記録液を得た。得られたインクジェット用記録液について、粒径および粘

度を測定し、保存安定性、吐出安定性、耐水性、耐目詰まり性を評価した。結果を表2に示す。

【0124】

【表2】

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例9	比較例10
水性顔料分散体の処方	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
水性顔料分散体量(部)	50	50	50	50	50	50
樹脂水溶液(部)	0	0	1	3	0	0
グリセリン(部)	15	10	15	15	15	15
エチレングリコール(部)	5	5	5	0	5	5
ジエチレングリコールモノブチルエーテル(部)	0	5	0	5	0	0
活性剤(部)	0	0	0.1	0.1	0.1	0.1
防微剤(部)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イオン交換水(部)	59.9	59.9	58.8	56.8	59.8	59.8
分散平均粒径(nm)	95	100	98	120	2670	5450
粘度(cps)	4.3	4.5	3.2	4.5	沈降	沈降
保存安定性(50℃)	○	○	○	○	×	×
吐出安定性	○	○	○	○	×	×
耐水性	○	○	○	○	×	×
耐目詰まり性	○	○	○	○	×	×
印字品質	○	○	○	○	×	×

【0125】

	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	比較例11	比較例12
水性顔料分散体の処方	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例3	比較例4
水性顔料分散体量(部)	50	50	50	50	50	50	50
樹脂水溶液(部)	3	0	3	0	0	0	0
グリセリン(部)	15	15	15	10	10	15	15
エチレングリコール(部)	0	5	0	5	5	5	5
ジエチレングリコールモノブチルエーテル(部)	5	0	5	5	5	0	0
活性剤(部)	0.1	0	0.1	0	0	0.1	0.1
防微剤(部)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イオン交換水(部)	58.8	59.9	58.8	59.9	59.9	59.8	59.8
分散平均粒径(nm)	110	100	135	115	110	580	1330
粘度(cps)	4.3	3.8	3.5	4.1	4.2	沈降	沈降
保存安定性(50℃)	○	○	○	○	○	×	×
吐出安定性	○	○	○	○	○	×	×
耐水性	○	○	○	○	○	×	×
耐目詰まり性	○	○	○	○	○	×	×
印字品質	○	○	○	○	○	×	×

【0126】水溶性樹脂溶液：ジョンソンポリマー（株）製スチレン／アクリル系水溶性樹脂水溶液、「ジョンクリルJ-62」、固形分約34%

活性剤：花王（株）製アニオン性界面活性剤「ペレックスOT-P」、固形分約70%

防微剤：ゼネカ（株）製「ブラクセルGXL」

【0127】

【発明の効果】本発明の水性顔料分散体は、顔料100重量部に対して、分散される顔料と同系で唯一のスルホン酸基を有する顔料誘導体3～30重量部を分散剤とし、かつスルホン酸基はアンモニアもしくは有機アミンと塩形成していることにより顔料の高い分散安定性が得られる。又、水性顔料分散体中の2価以上の金属イオン

含有量を500ppm以下としたことで、高顔料濃度範囲で、低伝導度、高い表面張力を持ち、経時分散安定性に優れた水性顔料分散体とすることができた。又、本発明は、

- ・にじみがなく高品位な記録画像が得られること、
- ・記録液の乾燥、定着速度が速いこと、
- ・ノズルや記録液流通経路で目詰まりせず、安定して記録液が吐出すること、
- ・記録液の保存安定性が良いこと、
- ・記録濃度が高いこと、
- ・印刷物の耐光性、耐水性が良いこと等の要求特性を満たす水性インクジェット用記録液を提供することができた。

フロントページの続き

- (31) 優先権主張番号 特願2000-375363(P2000-375363)
- (32) 優先日 平成12年12月11日(2000. 12. 11)
- (33) 優先権主張国 日本 (J P)